

A.O.n°4520

## THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY  
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mireille MORILLON-CHAPEY

"MONTAGE ET MISE AU POINT D'UN SPECTROMETRE SISAM.  
SON UTILISATION A L'ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION  
DU CHLORURE DE METHYLE"

Soutenue le 10.6.70 devant la Commission d'examen

M. J. BROCHARD

Président.

M. P. BARCHEWITZ

M. G. AMAT

M. P. CONNES

M. G. GRANER

} Examineurs.



# THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY  
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mireille MORILLON-CHAPEY

---

"MONTAGE ET MISE AU POINT D'UN SPECTROMÈTRE SISAM.  
SON UTILISATION A L'ÉTUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION  
DU CHLORURE DE METHYLE"

Soutenue le 10.6.70 devant la Commission d'examen

M. J. BROCHARD

Président.

M. P. BARCHEWITZ

M. G. AMAT

M. P. CONNES

M. G. GRANER

---

} Examineurs.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026



[https://archive.org/details/IA41551512\\_0018](https://archive.org/details/IA41551512_0018)

L'étude, dans l'infrarouge des spectres d'absorption de molécules, nécessite des appareils présentant de grandes qualités de résolution et de luminosité.

Le but de ce travail étant l'étude approfondie du chlorure de méthyle, nous avons construit et mis au point un nouveau SISAM pouvant fonctionner jusqu'à  $7,5 \mu$ , et dont les qualités ont répondu à ces exigences. Nous avons pu étudier la structure fine de quatre bandes de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  entre 3 et  $4 \mu$  : les deux fondamentales  $\nu_1$  et  $\nu_4$ , l'harmonique  $2\nu_5$  et la bande de combinaison  $\nu_2 + \nu_5$ . L'analyse de ces bandes a souvent été très complexe en raison des résonances qui interviennent entre les différents niveaux.

Dans une première partie, après un bref rappel du principe du SISAM et de son montage optique, nous décrivons notre spectromètre et ses dispositifs annexes : étalonnage, cuves d'absorption, monochromateur etc ... Enfin, nous analysons ses performances.

Après avoir rappelé les éléments de théorie nécessaires, nous consacrons la seconde partie à l'analyse des spectres du chlorure de méthyle et à leur interprétation.

Ce travail a été effectué à Orsay, au Laboratoire d'Infrarouge de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur BARCHEWITZ ; je tiens à lui exprimer ici ma très vive gratitude pour

l'intérêt chaleureux qu'il m'a manifesté et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur BROCHARD, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, a accepté de présider ce jury ; qu'il veuille bien accepter mes remerciements respectueux.

Je remercie Monsieur le Professeur AMAT et Monsieur CONNES, Directeur de Recherche, de s'être intéressés à ce travail au sujet duquel nous avons eu de fructueuses discussions et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Le montage du SISAM a pu être mené à bien grâce à l'aide efficace et soutenue de Monsieur LEGAY, Directeur de Recherche, qui m'a initiée à ces problèmes. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement Monsieur GRANER, Maître de Recherche, et Monsieur ALAMICHEL, Chargé de Recherche, qui ont étroitement collaboré à la seconde partie de ce travail.

Que Monsieur et Madame BETRENCOURT, Maîtres-Assistants, et toutes les personnes qui m'ont aidée avec tant de gentillesse soient remerciés bien sincèrement.



PREMIERE PARTIE

MONTAGE ET MISE AU POINT D'UN SPECTROMETRE

DE TYPE SISAM CONÇU POUR FONCTIONNER

JUSQU'À 7,5 MICRONS.

## I - INTRODUCTION

Un des problèmes intéressant notre laboratoire est l'étude des spectres d'absorption des molécules dans l'infra-rouge. Ces spectres étant généralement très complexes, leur analyse rotationnelle nécessite des appareils très résolutifs.

A mon entrée au laboratoire, les problèmes instrumentaux concernant le proche infra-rouge jusqu'à  $2,5 \mu$ , étaient résolus de façon satisfaisante. Au-delà, l'équipement était constitué d'appareils commerciaux peu résolutifs. Il était possible de prolonger le domaine d'utilisation des spectromètres à réseau de type Czerny, que nous possédions, mais nous ne pouvions espérer un bon pouvoir de résolution qu'avec une luminosité faible.

C'est pourquoi j'ai été chargée du montage d'un spectromètre de type SISAM (Spectromètre Interférentiel à Sélection par l'Amplitude de Modulation) qui, contrairement aux spectromètres à fentes, permet de concilier une haute résolance et un bon rapport Signal/Bruit.

Le principe du SISAM a été inventé par P. CONNES<sup>(1)</sup> ; il a monté un prototype, équipé de réseaux de dimensions modestes et limité à l'infra-rouge très proche, qui est encore utilisé actuellement<sup>(2)</sup>. Puis, tenant compte de l'expérience ainsi acquise, P. CONNES a lancé le montage des nouveaux SISAM qui fonctionnent dans notre laboratoire et au laboratoire Aimé Cotton<sup>(2)(3)</sup>.

L'appareil que j'ai mis au point a été conçu pour couvrir tout le proche infra-rouge, sa limite vers les grandes longueurs d'onde étant celle de la fluorine (soit  $7,5 \mu$  compte tenu des épaisseurs traversées). Pour sa réalisation, il y a eu un certain nombre de problèmes originaux à résoudre, imposés par son domaine spectral de fonctionnement. En effet, seuls étaient montés, jusque là, des SISAM pouvant fonctionner jusqu'à environ  $3 \mu$ , donc avec certaines caractéristiques tout à fait différentes.

## II - RAPPEL SUCCINCT DU PRINCIPE

On trouvera le principe détaillé du SISAM dans la thèse de P. CONNES<sup>(1)</sup>.

Rappelons que c'est un interféromètre de Michelson dans lequel les deux miroirs sont remplacés par deux disperseurs identiques (seuls des réseaux sont actuellement utilisés), disposés de telle sorte que leurs dispersions soient de même direction mais de sens opposé. L'appareil est ainsi équivalent à un interféromètre de Michelson qui ne serait réglé que pour une seule radiation<sup>†</sup>, correspondant au retour du rayon lumineux sur lui-même (voir Fig. 1), et le flux transmis dépend de la différence de chemin optique entre les deux bras.

Si nous provoquons une variation linéaire en fonction du temps de cette différence de marche, il en résultera une modulation à 100 % du flux transmis, uniquement pour la radiation sur laquelle l'interféromètre est réglé.

L'enregistrement d'un spectre sera possible en réalisant simultanément les trois opérations suivantes :

- rotation des deux réseaux donnant un balayage en longueurs d'onde ;
- variation linéaire de la différence de marche entre les deux faisceaux ce qui module un élément spectral dans un spectre complexe. On verra que ceci est réalisé par oscillation de la compensatrice ;
- enregistrement de la composante alternative du flux lumineux issu de l'interféromètre.

---

<sup>†</sup>Pour les réseaux, il y a une radiation de ce type par ordre

Fig. 1

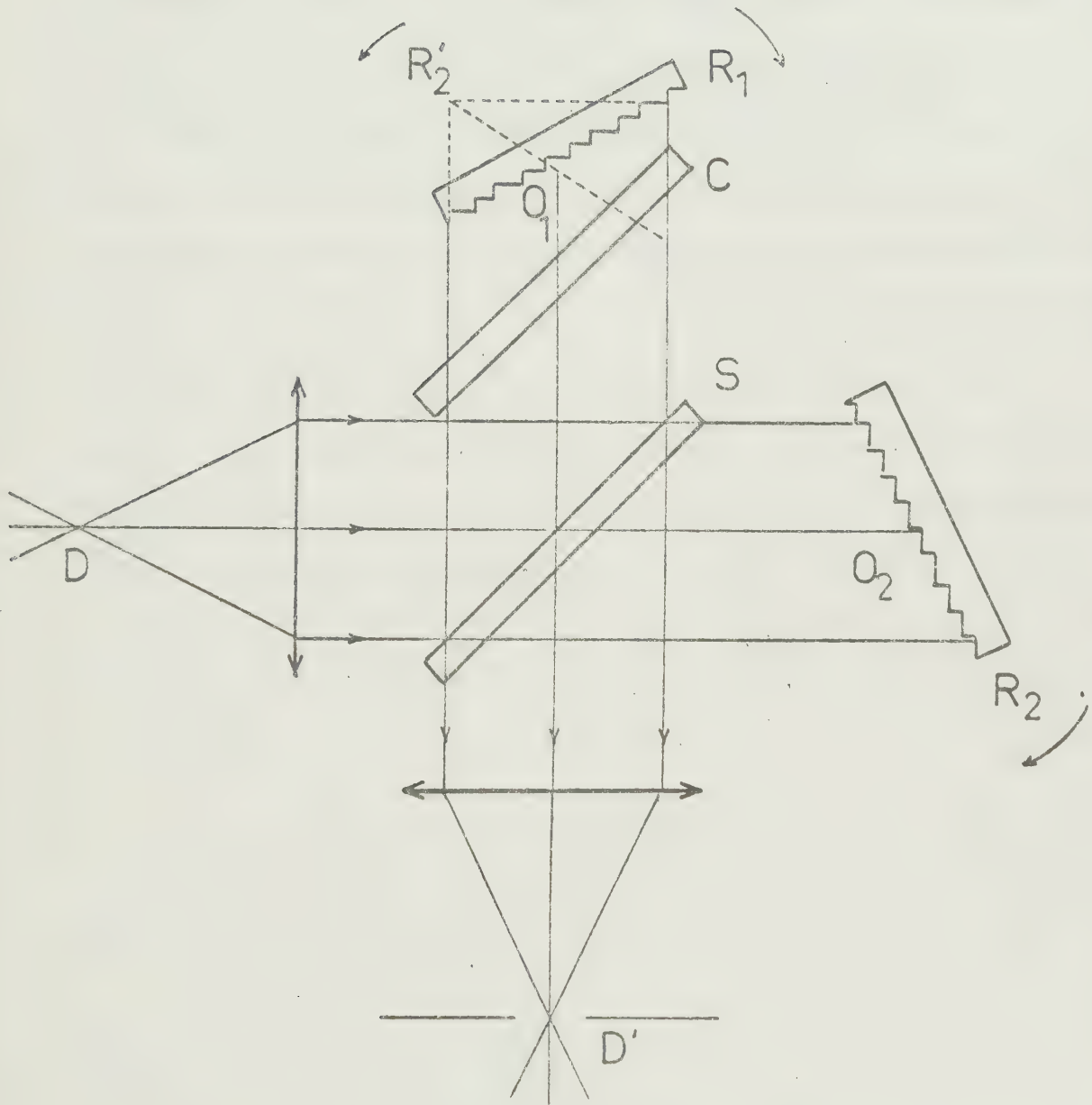


Schéma de principe du SISAM à réseaux.

En complément, rappelons que le fait d'éclairer un SISAM avec une source de dimensions finies, nécessite l'emploi d'un diaphragme de champ dont les formes et dimensions ont été discutées, d'une part dans la thèse de G. GRANER<sup>(4 § 1-4)</sup>, d'autre part dans la thèse de J. VERGES<sup>(2 Chap. 1)</sup>.

Il est alors possible de faire une comparaison avec un spectromètre à fentes. On peut montrer que la surface du diaphragme du SISAM est beaucoup plus grande que celle de la fente d'un spectromètre classique donnant la même résolution avec le même disperseur ; le rapport signal/bruit est donc considérablement plus grand pour le SISAM<sup>(1 § II-4)</sup>.

Dans les conditions normales de travail, et en adaptant bien tous les éléments, on obtient pour le SISAM une résolution qui est voisine de la résolution théorique d'un réseau<sup>(2) p. 11)</sup>, ceci avec une très bonne luminosité, ce qu'on ne peut obtenir avec un spectromètre à fentes.

### III - DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL

Les nouveaux SISAM ont subi, par rapport au prototype, de nombreuses modifications du point de vue montage mécanique, entraînement des réseaux et système d'oscillation de la compensatrice. On trouvera toutes ces modifications exposées en détail par G. GRANER<sup>(4)(5)</sup>.

Nous n'insisterons ici que sur les particularités de notre interféromètre, imposées essentiellement par son domaine d'utilisation<sup>(6)</sup>.

#### III-1 - Description générale

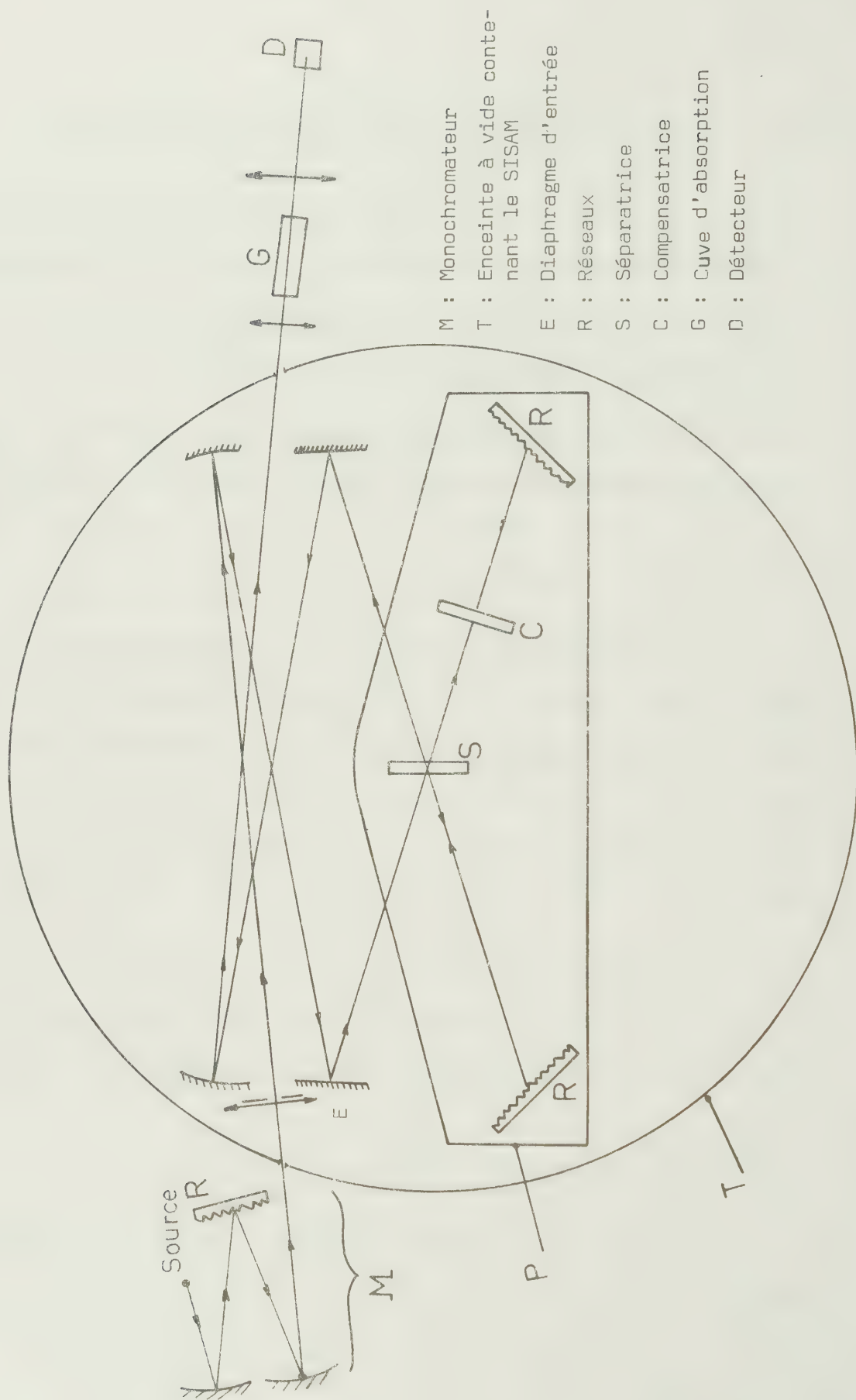
L'interféromètre proprement dit a été installé sur une carcasse rigide qui est fixée sur une platine en acier. Cette platine supporte également les diaphragmes et les miroirs du SISAM. L'ensemble, placé sur des supports antivibratoires se trouve à l'intérieur d'une cloche dans laquelle on fait le vide. Cette enceinte à vide comporte des hublots en fluorine et des passages étanches pour les fils électriques et l'arbre de moteur.

En dehors de la cloche se trouvent, d'une part l'optique d'entrée, d'autre part la chaîne de détection et les cuves d'absorption destinées à l'étude des gaz. Ces différents éléments seront décrits plus loin.

#### III-2 - Optique de l'interféromètre

Le montage optique des différents éléments est représenté sur la figure 2.

FIGURE 2



Le diaphragme d'entrée E est au foyer d'un miroir sphérique concave, de 1 mètre de distance focale et de 140 mm de diamètre, qui renvoie le faisceau lumineux sur un miroir plan de même diamètre ; on retrouve une disposition identique après recombinaison des rayons lumineux par la séparatrice.

- Diaphragme de champ -

Pour déterminer ses caractéristiques, nous utilisons l'ouverture réduite  $u$  de ce diaphragme de champ, dont la définition donnée par P. CONNES<sup>(1), § II-3.3</sup> dans le cas le plus général (disperseurs quelconques) est :

$$u = \frac{\Omega R_o}{2\pi K} \quad (1-1)$$

$\Omega$  : angle solide sous-tendu par le diaphragme

$R_o$  : pouvoir de résolution théorique d'un disperseur

$K$  : constante définie pour chaque type de disperseur ; dans le cas de réseaux :  $K = 1$ .

Pour notre interféromètre, c'est le diaphragme d'entrée E qui est le diaphragme de champ. Il est circulaire (G. GRANER a montré<sup>(4), § 1-4.3</sup> que ceci ne constituait qu'une approximation) et nous avons toujours travaillé avec un diamètre correspondant à  $u \approx 1$ . Que l'apodisation soit faite par un diaphragme pupillaire de forme appropriée ou par un diaphragme de champ, J. VERGES a montré<sup>(2), chap. 1</sup> que  $u = 1$  réalise les meilleures con-

ditions de travail, conciliant un produit résolution x luminosité voisin du maximum et une amplitude minimale pour les "pieds" de la fonction d'appareil.

De la formule (1-1), nous déduisons alors le diamètre  $d$  du trou à utiliser, suivant l'ordre  $k$  des réseaux

$$\Omega = \frac{2 \pi}{k R_{01}}$$

or  $\Omega = \frac{S}{L^2}$ . En négligeant des termes du second ordre,  $S$  est la surface du diaphragme de champ et  $L$  la distance entre ce diaphragme et le miroir collimateur du SISAM.

Soit :

$$d^2 = \frac{8L^2}{k R_{01}}$$

$$L = 1 \text{ m}$$

$R_{01}$ , résolution théorique dans le premier ordre  
de nos réseaux = 15.000

$$d = \frac{23,1}{\sqrt{k}} \text{ mm}$$

Entre le 4ème et le 12ème ordre des réseaux, ce diamètre variera de 12 mm à 7 mm.

#### - Réseaux -

Notre SISAM est équipé de deux réseaux, répliques d'un même original, fournis par Bausch et Lomb, de hauteur 110 mm, de largeur 206 mm, comportant 73,25 traits par mm et un angle de "miroitement" de  $63^\circ 26'$  ce qui correspond à une longueur d'onde de  $24,4 \mu$  dans le premier ordre.

TABLEAU I

DOMAINE D'UTILISATION DES RESEAUX

| Ordres <sup>†</sup> | $\sigma$ cm <sup>-1</sup> <sup>††</sup> | Résolvance<br>Théorique<br>$R_o = \text{KN}$ | Limite de résolution<br>théorique<br>avec $u = 1$ |
|---------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1                   | 395 - 495                               | 15.000                                       | 0,026 à 0,033 cm <sup>-1</sup>                    |
| 2                   | 790 - 990                               | 30.000                                       | "                                                 |
| 3                   | 1185 - 1485                             | 45.000                                       | "                                                 |
| 4                   | 1580 - 1980                             | 60.000                                       | "                                                 |
| 5                   | 1975 - 2475                             | 75.000                                       | "                                                 |
| 6                   | 2370 - 2970                             | 90.000                                       | "                                                 |
| 7                   | 2765 - 3465                             | 105.000                                      | "                                                 |
| 8                   | 3160 - 3960                             | 120.000                                      | "                                                 |
| 9                   | 3555 - 4455                             | 135.000                                      | "                                                 |
| 10                  | 3950 - 4950                             | 150.000                                      | "                                                 |
| 11                  | 4345 - 5445                             | 165.000                                      | "                                                 |
| 12                  | 4740 - 5940                             | 180.000                                      | "                                                 |

<sup>†</sup> Les trois premiers ordres n'ont pas été utilisés.

<sup>††</sup> Le domaine de fréquence indiqué pour chaque ordre, correspond à la course utile de la vis mère.

Les spectres que nous avons faits se situant entre 2 et 6  $\mu$ , nous avons été amenés à utiliser ces réseaux entre leur 4ème et 12ème ordre comme l'indique le tableau I. Nous voyons, que pour chaque domaine parcouru dans un ordre donné, la limite de résolution théorique varie entre  $0,026 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,033 \text{ cm}^{-1}$  ; elle est évidemment la même, pour une même position du réseau, dans tous les ordres.

- Séparatrice et compensatrice -

Ce sont deux lames identiques de fluorine, circulaires, de diamètre 120 mm et d'épaisseur  $e = 23 \text{ mm}$ . Ces lames étaient les plus grandes que l'on pouvait trouver dans le commerce lors de la construction de l'appareil, et il est toujours difficile d'obtenir un grand volume de fluorine ne présentant pas d'inhomogénéité d'indice.

Ces lames ont été testées avec soin ; en particulier, nous avons vérifié qu'elles n'introduisent pas de déformations gênantes de la surface d'onde. Elles sont polies avec une précision de  $\frac{\lambda}{2}$  dans le visible, à l'exception de la surface semi-réfléchissante polie à  $\frac{\lambda}{4}$ .

Cette face, après plusieurs essais, a été revêtue d'un film de silicium évaporé sous vide dont le pouvoir réflecteur est d'environ 40 à 50 % entre 2 et 6  $\mu$ , et l'absorption pratiquement nulle.

- Oscillation de la compensatrice -

Nous avons vu que pour moduler un élément spectral d'un spectre complexe nous devons provoquer une variation de la différence de marche

de la forme  $\delta = vt$  d'où un déphasage :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi vt}{\lambda}$$

et l'intensité en chaque point de la séparatrice est :

$$I = \frac{I_0}{2} \left( 1 + \cos \frac{2\pi vt}{\lambda} \right)$$

Le signal présente bien une partie modulée de fréquence

$$N = \frac{v}{\lambda} = v\sigma \quad (\sigma \text{ nombre d'ondes}) \quad (1-2)$$

soit :

$$N = \left( \frac{v}{c} \right) \nu$$

ce qui fait apparaître la démultiplication de fréquence dans le rapport  $\frac{v}{c}$ .

C'est avec la compensatrice que nous réalisons pratiquement cette modulation. Elle est disposée de telle sorte que sa normale fasse un angle  $\theta \approx 27^\circ$  avec la direction des rayons lumineux (cette valeur a été choisie pour obtenir une disposition commode des différents éléments de l'interféromètre) ; et elle peut osciller autour d'un axe horizontal, de part et d'autre de cette position d'équilibre. Les oscillations sont produites à l'aide d'un dispositif électrique (impulsions données à la lame à chaque changement de sens) dont le principe est voisin de celui décrit en <sup>(4, § 4-2)</sup> ; la réalisation en a été améliorée et permet d'obtenir approximativement la relation  $\delta = vt$  au cours d'un aller ou d'un retour du mouvement de la lame. Au total, on obtient une variation en dent de scie symétrique de  $\delta$ , les

points anguleux correspondant au changement de sens de  $\delta$ , ce qui provoque un régime transitoire.

La lame est réglée pour qu'elle puisse osciller de  $\pm 1^{\circ}30'$  autour de sa position d'équilibre et sa fréquence d'oscillation dépend de la longueur d'onde.

La différence de marche entre deux rayons, l'un direct, l'autre traversant la compensatrice d'indice  $n$  et d'épaisseur  $e$ , serait :

$$\Delta = e [(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} - \cos \theta]$$

On voit donc que le mouvement de la compensatrice introduit une variation de  $\Delta$  de la forme :

$$d\Delta = e d\theta \left[ \sin \theta - \frac{\sin \theta \cos \theta}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right]$$

Comme la lame est traversée deux fois, la variation totale de la différence de marche  $\delta$  est  $2d\Delta$ , ce qui revient à faire défiler  $p$  franges de longueur d'onde  $\lambda$

$$\delta = 2e d\theta \left[ \sin \theta - \frac{\sin \theta \cos \theta}{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] = p\lambda$$

La fluorine ayant un indice  $n \approx 1,4$ , dans cette région, avec le dispositif décrit, on obtient  $\delta \approx 400$  d'où  $p = 400/\lambda$  ; un aller-retour de la lame contiendra donc  $800/\lambda$  périodes du signal électrique.

Compte-tenu de la fréquence d'accord de l'amplificateur (125 Hz), la lame devra avoir une période de 1 seconde vers  $\lambda = 6,4 \mu$  et de 2 secondes vers  $\lambda = 3,2 \mu$ .

### III-3 - Caractéristiques de la chaîne de détection

Le signal issu du SISAM est détecté par une cellule ; il est ensuite repris par un amplificateur ; on enregistre enfin la composante alternative redressée du flux lumineux.

#### - Cellule -

Au cours de ce travail, deux types de cellule fabriquées par la SAT<sup>†</sup>, ont été utilisées :

- Une cellule photorésistante au sulfure de plomb, de surface sensible carrée et refroidie à la glace carbonique. Sa détectivité est avantageuse jusqu'à environ  $3,5 \mu$ .
- Une cellule photovoltaïque à l'antimoniure d'indium, refroidie à l'azote liquide, de surface  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Sa détectivité est maximale vers  $5 \mu$  et convenable à partir de  $3 \mu$ . Aussi, pour des raisons de commodité que nous expliquerons plus loin, nous l'avons utilisée pour enregistrer tous les spectres comportant un étalonnage.

#### - Amplificateur -

Il est à détection simple, de gain 200.000, avec un filtre centré sur 125 Hz.

Les caractéristiques de ce filtre ont été choisies de façon à concilier deux impératifs : éliminer au maximum toute modulation parasite, due au courant alternatif, aux périodes 100 et 150 Hz ; être suffisamment

---

<sup>†</sup> Société Anonyme des Télécommunications, que nous remercions pour son amabilité.

large pour diminuer le bruit apparaissant sur les spectres et dont nous allons préciser l'origine :

Comme nous l'avons vu précédemment, le mouvement de la compensatrice est sujet à quelques imperfections : il est difficile de rendre le régime transitoire très court et d'obtenir, entre les contacts, une parfaite constance de la vitesse. Comme le montre la formule  $N = v\sigma$  (1-2), ces imperfections entraînent des variations de la fréquence du signal autour de 125 Hz qui se traduisent par des baisses de ce signal à cause du filtre de l'amplificateur ; ces variations ont même période que les oscillations de la compensatrice et provoquent un pseudo-bruit que nous appelons "bruit de modulation". Nous l'analyserons plus en détail au chapitre V-3.

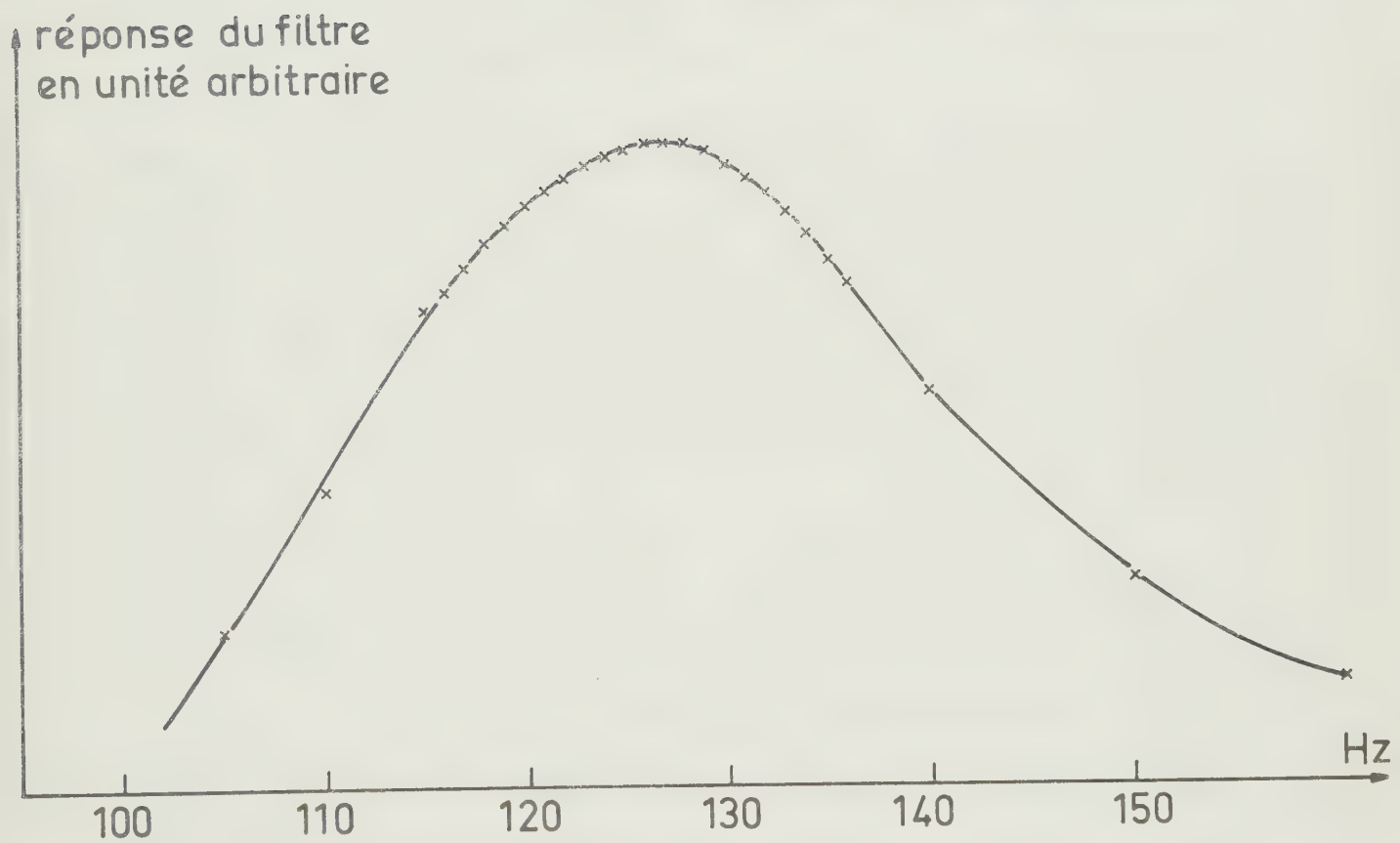
Nous avons deux possibilités pour diminuer ce pseudo-bruit sur les enregistrements : augmenter la constante de temps de l'amplificateur ou élargir son filtre. Nous avons fait un compromis de façon à ne pas diminuer la résolvançe que l'on pouvait obtenir en conservant une vitesse d'enregistrement assez rapide. La forme du filtre est donnée figure 3 ; la gamme de constantes de temps de l'amplificateur va de 0,2 s à 2 s.

#### III-4 - Optique d'entrée

##### - Source -

C'est un "global", refroidi par une circulation d'eau et alimenté en courant continu ; cette condition est indispensable pour éviter une

Fig. 3



Caractéristiques du filtre de l'amplificateur.

modulation à 100 Hz des radiations parasites que le filtre de l'amplificateur serait incapable d'éliminer d'une manière satisfaisante.

- Prémonochromateur -

Comme le montre la figure 2, nous avons dû interposer entre la source et le diaphragme d'entrée un monochromateur : l'intervalle entre deux ordres successifs des réseaux du SISAM étant très faible ( $\Delta\sigma = 410 \text{ cm}^{-1}$ ), le filtre électrique ne peut pas sélectionner un seul ordre.

En effet, supposons l'appareil réglé pour le nombre d'ondes  $\sigma_0$ , la vitesse de modulation  $v_0$  (§ III-2) est choisie telle que :  $v_0 = \frac{N_0}{\sigma_0}$ ,  $N_0$  étant la fréquence centrale du filtre de l'amplificateur. Les ordres voisins des réseaux correspondent aux nombres d'ondes  $\sigma_0 \pm \Delta\sigma$  qui seront modulés aux fréquences  $N = N_0 \pm \Delta N$  avec :

$$\Delta N = v_0 \Delta\sigma$$

et

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$$

Dans notre cas :

$$N_0 = 125 \text{ Hz} \quad , \quad \Delta\sigma = 410 \text{ cm}^{-1}$$

et plaçons-nous par exemple vers  $\sigma_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ . On trouve :

$$\Delta N = 17 \text{ Hz}$$

soit :

$$N = 108 \quad \text{et} \quad 142 \text{ Hz}$$

Nous voyons donc, d'après la figure 4, que le filtre ne peut pas être suffisamment sélectif pour éliminer les ordres voisins.

Pour pallier cet inconvénient, l'utilisation de filtres optiques a été envisagée ; mais pour couvrir le domaine de notre SISAM, il fallait plusieurs filtres de caractéristiques précises, difficiles à réaliser. Ce problème ne s'était pas posé pour les autres SISAM car leurs réseaux avaient des  $\Delta\sigma$  beaucoup plus grands.

Nous l'avons résolu en construisant un petit monochromateur à réseau, très souple d'emploi. Le réseau utilisé a 70 mm de hauteur, 80 mm de largeur, il comporte 80 traits/mm et un angle de miroitement de  $10^\circ$ . Le globar est placé au foyer d'un miroir concave de 10 cm de focale qui permet de bien éclairer le réseau. La lumière diffractée est ensuite reprise par un miroir de 50 cm de focale, dont le foyer est placé au trou d'entrée du SISAM.

### III-5 - Entraînement des réseaux

La rotation simultanée des deux réseaux est assurée par une vis mère entraînée à l'aide de moteurs. Nous avons actuellement à notre disposition 5 vitesses d'entraînement :

- 1 vitesse rapide que nous n'utilisons que pour changer rapidement de domaine spectral.
- 4 vitesses d'enregistrement de spectres qui permettent de parcourir, par exemple vers  $5 \mu$ ,  $1 \text{ cm}^{-1}$  en 9, 4,5, 3 ou 1,5 minutes ; autrement dit, un

élément spectral est enregistré en 18, 9, 6 ou 3 secondes.

Suivant la vitesse choisie, compte-tenu des conditions de travail, nous adaptons la constante de temps de l'amplificateur de façon à ne pas diminuer la résolution. Nous verrons que c'est avec la quatrième vitesse que nous avons le plus fréquemment enregistré ; c'est la plus rapide :  $1 \text{ cm}^{-1}$  parcouru en 1,5 minutes ; la constante de temps utilisée était alors 0,2 ou 0,5 seconde suivant les cas.

#### IV - DISPOSITIFS ANNEXES

Afin d'utiliser ce SISAM pour l'étude des spectres d'absorption de molécules, il nous restait à mettre au point l'étalonnage et les cuves d'absorption.

##### IV-1 - Etalonnage

Nous avons installé sur l'axe d'entraînement des réseaux un système de repérage mécanique ; il donne sur le papier d'enregistrement un top pour chaque tour de l'axe, c'est-à-dire tous les  $0,030 \text{ cm}^{-1}$  à  $0,045 \text{ cm}^{-1}$  suivant la région explorée. L'enregistreur utilisé a de nombreuses vitesses de déroulement du papier : afin de rendre négligeable l'erreur de pointé devant les autres imprécisions d'un spectre, nous choisissons la vitesse donnant un top pour les 0,5 ou 1 cm de papier.

Tous les spectres étalonnés sont faits avec le SISAM sous vide, et la température de la pièce est constamment maintenue à  $26^{\circ}\text{C}$  avec un dispositif de thermostation.

##### - Méthode générale -

Nous enregistrons avec le topage plusieurs spectres d'une bande d'absorption d'un corps dont les fréquences des transitions sont connues avec une grande précision donc considérées comme des étalons secondaires<sup>(7)</sup>. Puis, nous établissons la correspondance entre les tours et les  $\text{cm}^{-1}$  ; on obtient l'étalonnage de référence.

Ensuite, pour étalonner chaque spectre à étudier, nous intercalons au cours de son enregistrement une ou plusieurs raies du corps étalon, sans arrêter la rotation des réseaux. Ces raies peuvent être, en effet, légèrement décalées en tours par rapport à l'étalonnage de référence : on applique la petite correction correspondante à tout le spectre.

- Application -

Comme bande étalon, nous avons essentiellement utilisé la fondamentale  $1 \leftarrow 0$  de l'oxyde de carbone  $C^{12}O^{16}$  avec un parcours de 1 m et une pression de 4 Torr. Les fréquences des transitions allant de  $P_{30}$  à  $R_{30}$  sont données par RAO et coll.<sup>(7)</sup> ; elles couvrent un domaine compris entre 2013 et 2244  $cm^{-1}$  donc explorable dans le 5ème ordre des réseaux.

L'étalonnage de référence a été obtenu en faisant une interpolation non linéaire entre les fréquences de ces raies à l'aide de l'UNIVAC 1108 et la correspondance entre les tours et les  $cm^{-1}$  a été tabulée pour tous les ordres utiles des réseaux.

Les bandes du  $CH_3Cl$ , faisant l'objet de la deuxième partie de ce travail, correspondent toutes au 7ème ordre des réseaux ; donc pour intercaler dans leur enregistrement les raies étalon du CO (5ème ordre), il a suffi de tourner le réseau du prémonochromateur et d'accélérer le mouvement de la compensatrice. Aucun autre dérèglage n'intervient au cours de cette opération qui est très rapide quand on conserve la même cellule In Sb, pour ces deux régions spectrales.

Ce spectre du CO (de 2013 à  $2244\text{ cm}^{-1}$ ) a ainsi permis d'étalonner le 7ème ordre entre 2820 et  $3140\text{ cm}^{-1}$ , avec une bonne reproductibilité des fréquences sur différents spectres, de l'ordre de  $0,005\text{ cm}^{-1}$ .

#### IV-2 - Cuves d'absorption

Elles sont installées à la sortie du SISAM pour éviter qu'elles ne provoquent une déformation du faisceau lumineux dans l'interféromètre.

Diverses cuves ont été utilisées suivant les bandes étudiées. Pour les bandes fondamentales, donc intenses, telles que  $\nu_1$  et  $\nu_4$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , et l'étalon CO, nous avons pris des cuves de verre dont les fenêtres sont des lames de fluorine. Nous avons à notre disposition différentes longueurs, de quelques centimètres à 1,50 mètre.

Pour l'étude d'harmoniques beaucoup plus faibles telles que  $2\nu_5$  et  $\nu_2 + \nu_5$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nous avons installé une cuve à réflexions multiples du type WHITE<sup>(8)</sup> nous permettant d'obtenir des parcours de 4 mètres à plusieurs dizaines de mètres.

Ainsi nous pouvons toujours travailler avec des pressions relativement faibles, ce qui évite l'élargissement des raies et permet de profiter au maximum des performances de notre appareil.

## V - PERFORMANCES DE L'APPAREIL

La mise au point de ce SISAM a parfois été délicate : malgré tout, nous pensons être parvenus à le faire travailler dans de bonnes conditions avec des performances intéressantes dans ce domaine.

Ces performances ont été testées<sup>(6)(9)</sup> en enregistrant plusieurs spectres d'absorption de différents gaz entre 4 et 6  $\mu$ , et quelques raies d'émission entre 2 et 5  $\mu$ .

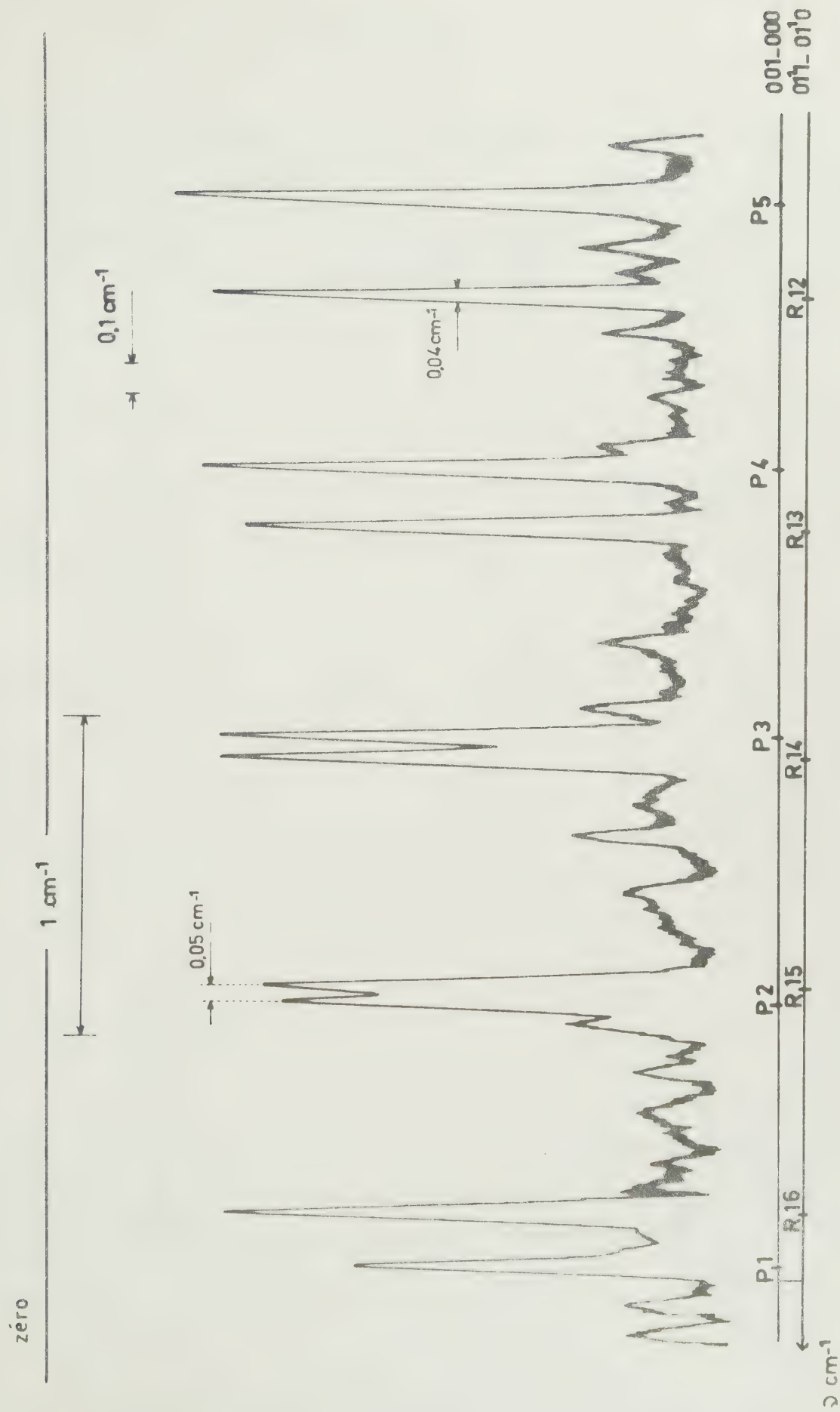
### V-1 - Résolution

Nous l'avons déterminée, en particulier avec le spectre du protoxyde d'azote, aux environs de 4,5  $\mu$  soit 2.200  $\text{cm}^{-1}$ . Ce domaine nous permettait d'être au voisinage de l'angle de miroitement pour le 5ème ordre des réseaux. Dans ces conditions, la résolvanace théorique des réseaux est de 75.000, soit une limite de résolution de 0,030  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 4 montre quelques raies des bandes  $\nu_3$  et  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$  du  $\text{N}_2\text{O}$ , enregistrées avec un parcours de 20 cm sous une pression de 0,5 Torr. Ces raies ont été identifiées grâce à l'étude de PLYLER et coll.<sup>(10)</sup> et à celle de PLIVA<sup>(11)</sup> qui étaient les plus récentes. Nous avons pu constater que nous séparions des raies qui n'avaient pu l'être jusqu'alors, par exemple  $P_2$  de  $\nu_3$  et  $R_{15}$  de  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ .

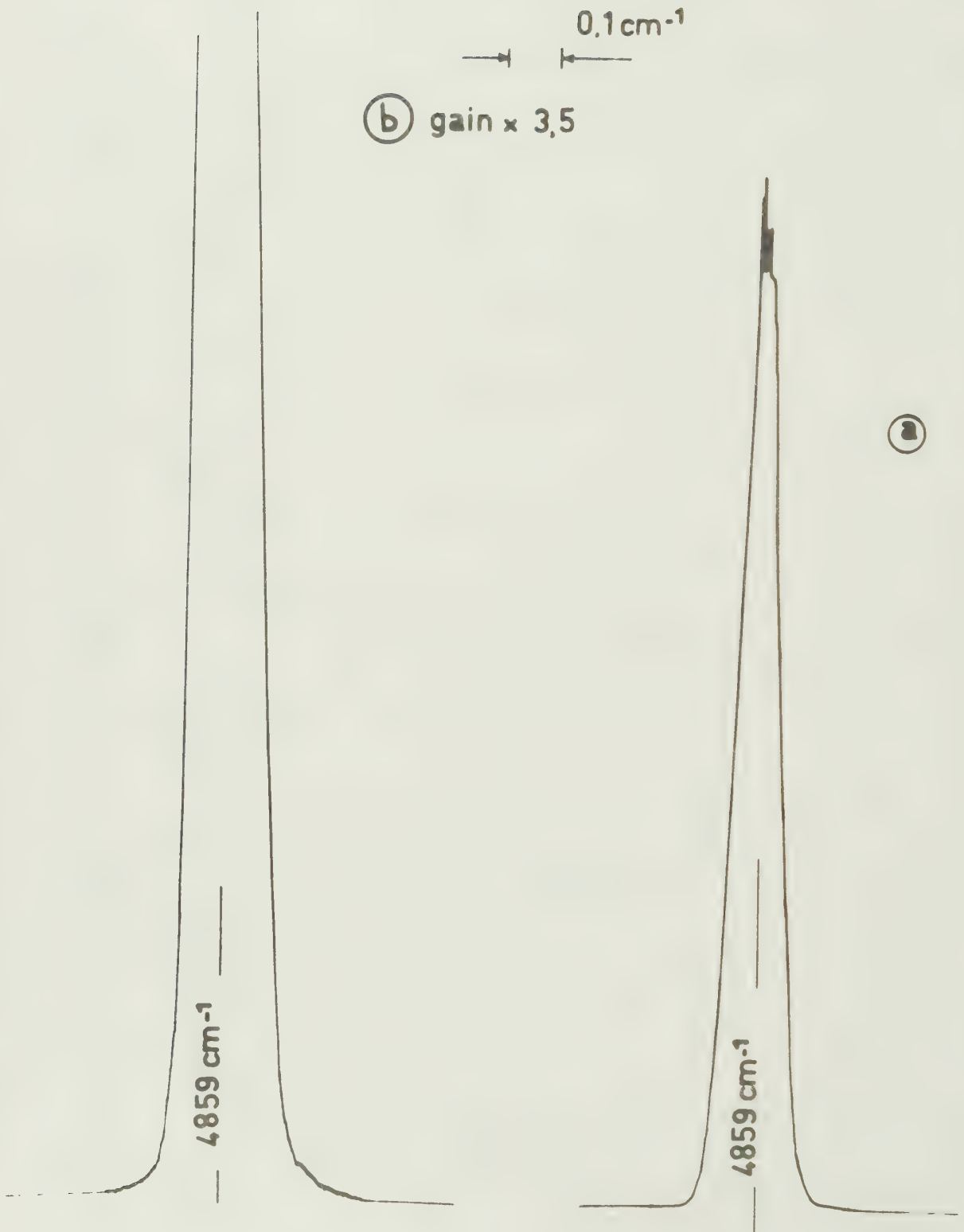
Les raies les plus fines de ce spectre, dont on peut penser qu'elles sont simples, ont une largeur apparente à mi-hauteur inférieure à

Fig. 4



$\text{N}_2\text{O}$   $p = 0,5 \text{ Torr}$   $L = 20 \text{ cm}$

Fig. 5



Raie de l'émission de l'hélium

à  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ . Pour obtenir la largeur vraie nous avons fait la correction suivante : en spectroscopie d'absorption, le spectromètre indique toujours  $I/I_0$  rapport de l'intensité transmise, à une fréquence déterminée, à l'intensité en l'absence de corps absorbant. Le coefficient d'absorption est donné par

$$k(\sigma) = \frac{1}{p L} \text{Log} \frac{I}{I_0}$$

$p$  : pression du gaz ;  $L$  : longueur de la cuve d'absorption.

Il faut donc, pour obtenir la largeur vraie d'une raie, remplacer pour chaque valeur de  $\sigma$   $I_0/I$  par son logarithme.

Cette correction faite, on obtient une limite de résolution réelle de  $0,033 \text{ cm}^{-1}$ , soit 90 % de la valeur théorique.

Ce résultat a été obtenu avec  $u = 1$  soit un diaphragme d'entrée de 1 cm de diamètre ; on comprend, dans ces conditions, que la résolution pourrait être augmentée en diminuant le diaphragme, mais bien entendu au détriment de la luminosité.

## V-2 - Forme des raies

Il nous fallait, pour la bonne utilisation de l'appareil, vérifier que les raies enregistrées étaient symétriques et dépourvues de "pieds". Pour cela, nous avons utilisé la raie d'émission de l'hélium située à  $2,058 \mu$  car elle est bien isolée.

La figure 5a montre l'enregistrement obtenu. On constate que cette raie ne peut pas représenter la fonction d'appareil car elle est élargie à cause de la pression et présente ainsi une largeur à mi-hauteur de  $0,075 \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, il est intéressant de voir qu'elle est parfaitement symétrique. Sur la figure 5b, elle est très amplifiée et malgré cela, aucun pied n'est visible. Avec cette amplification, en poursuivant l'exploration de part et d'autre, aucune "raie fantôme" (ghost) n'est apparue là où on pouvait s'attendre à en trouver.

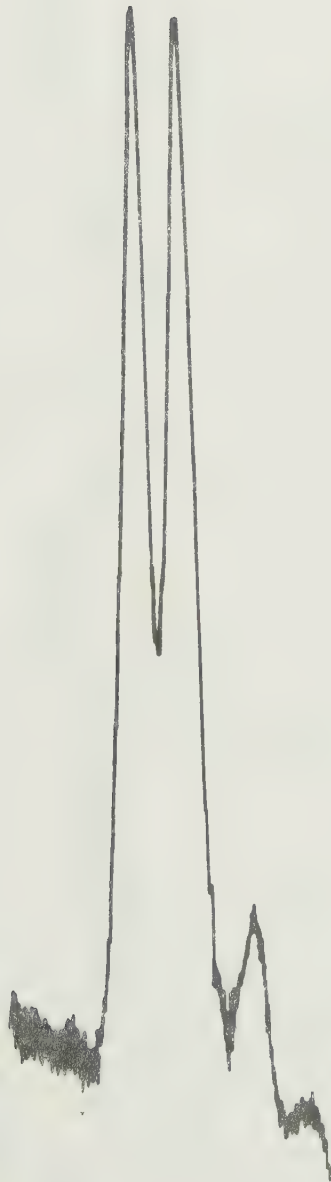
#### V-3 - Bruit apparent et vitesse d'enregistrement

Nous avons expliqué l'origine du bruit de modulation au chapitre III-3 ; il en résulte que ce bruit est différent du bruit classique car il est proportionnel au signal ; de ce fait, il est plus visible sur les spectres d'absorption que sur les spectres d'émission ; néanmoins, en absorption, il est beaucoup moins gênant que le bruit classique, essentiellement dû ici à la cellule, car il s'atténue le long des raies et est minimum à leurs sommets.

Pour illustrer ceci, la figure 6 représente l'enregistrement de deux raies d'absorption du protoxyde d'azote, distantes de  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  ; la figure 6a est l'enregistrement dans les conditions normales de ces raies ; on peut y évaluer un rapport Signal/Bruit apparent (mesuré sur le papier) de 20. Nous avons refait cet enregistrement en atténuant le signal par des grilles. En 6b, le signal est divisé par 60 et la structure de la raie est encore parfaitement visible. Le rapport Signal/Bruit y est de 4.

Fig. 6

a) enregistrement  
sans grille



b) enregistrement  
avec grille  
( atténuation 60 )

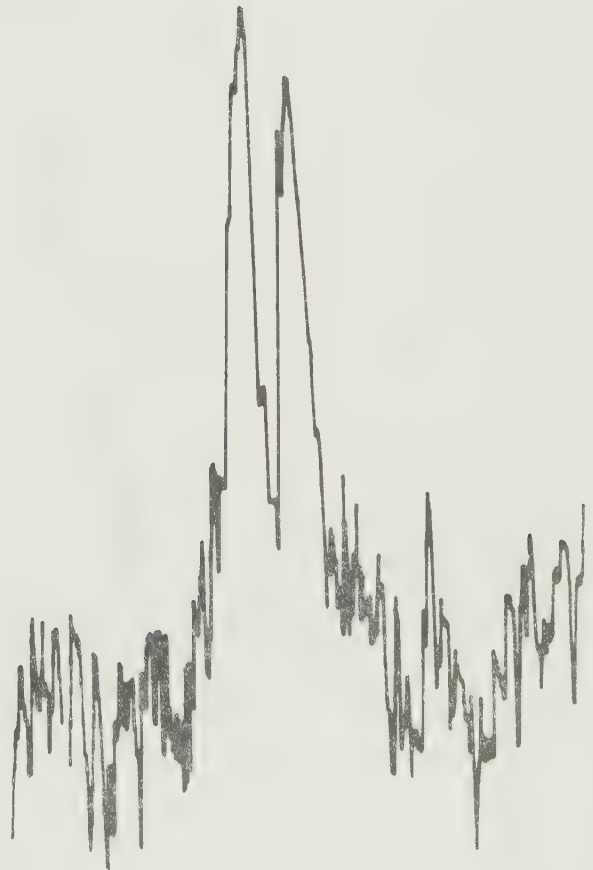
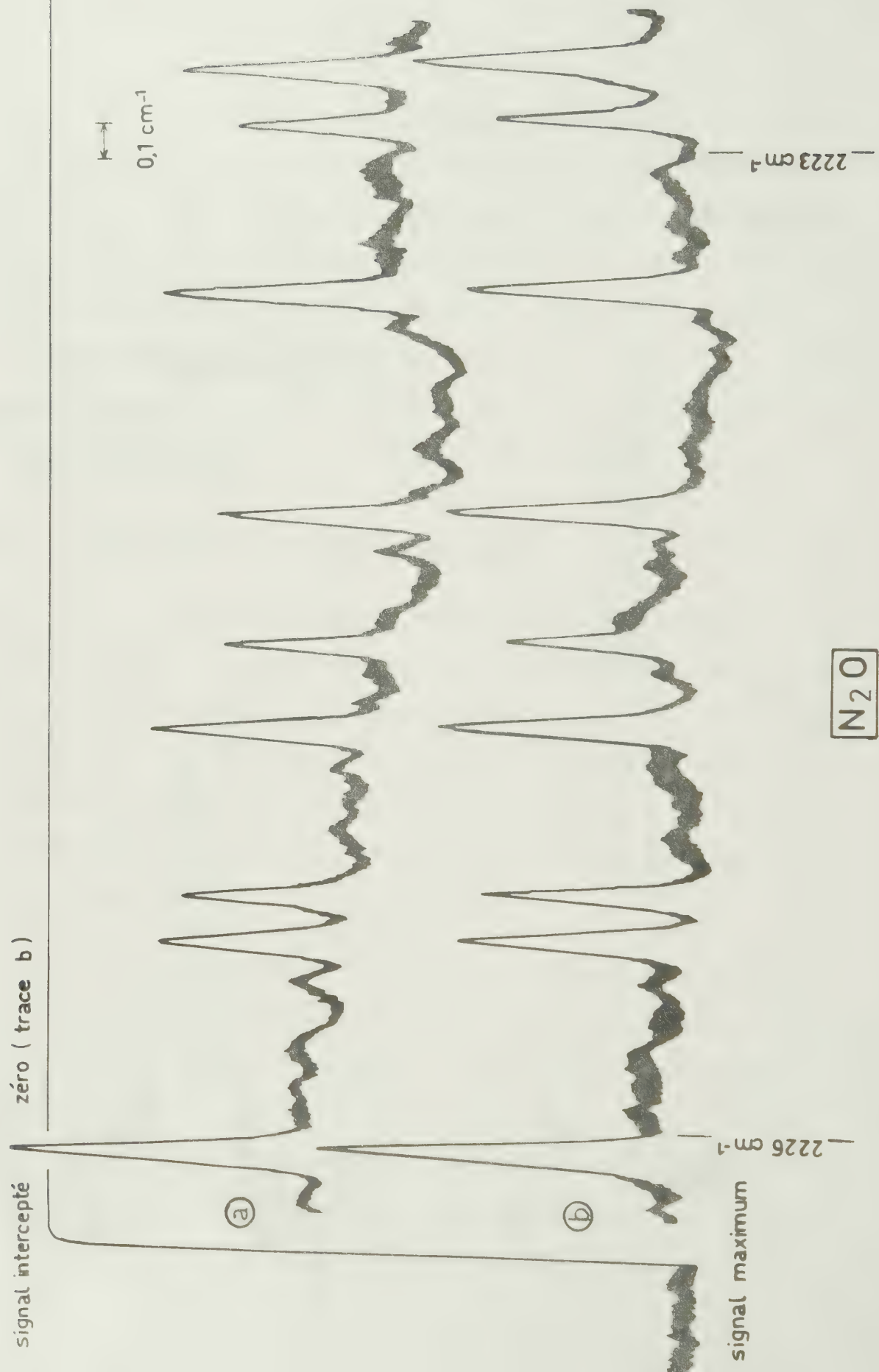


Fig. 7



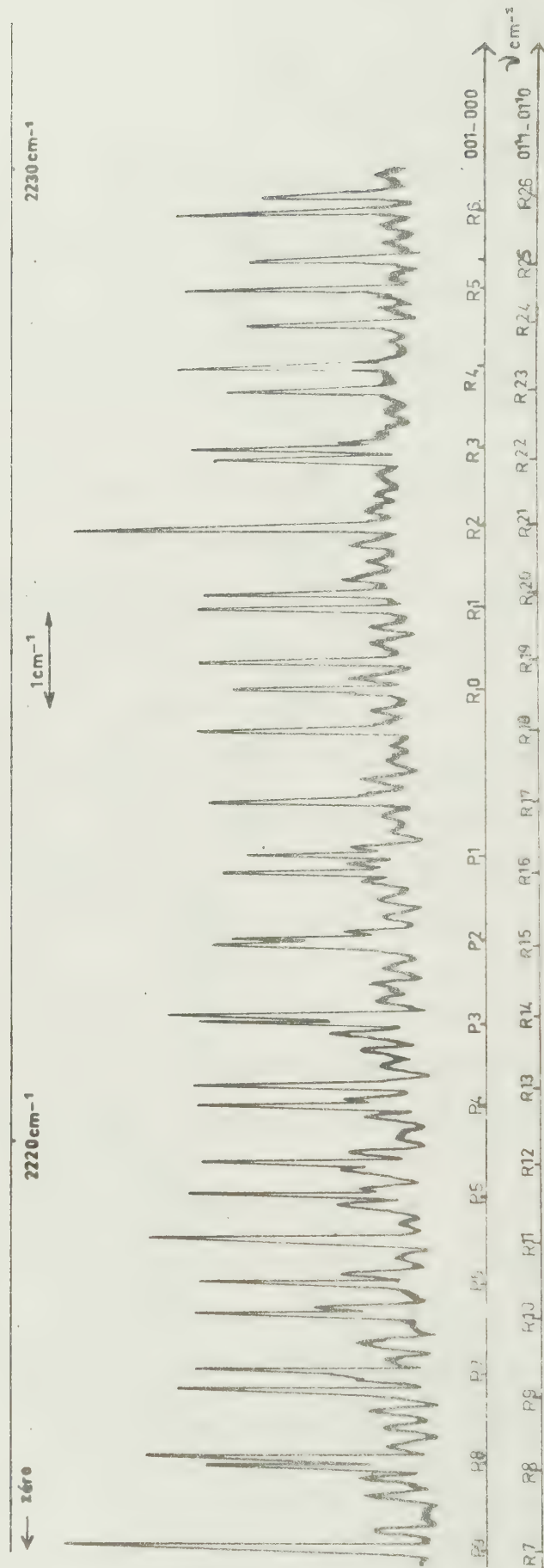
Entre ces deux enregistrements, le signal a été divisé par 60 et le rapport Signal/Bruit par 5. Ce rapport serait resté constant si le bruit était uniquement dû à la modulation ; au contraire, il aurait été divisé par 60 si le bruit était dû exclusivement à la cellule et la structure des raies ne serait plus du tout visible.

On voit donc que, contrairement au spectromètre à fentes, il faut atténuer très fortement le signal pour que le bruit classique deviennent détectable et il est négligeable dans les conditions normales d'utilisation. Ceci est mis en évidence sur la figure 7 : un tracé est obtenu en arrêtant l'exploration (signal maximum) et un autre en interceptant le signal avant détecteur (zéro de signal) ; ce dernier tracé est une ligne parfaitement nette ce qui confirme que le bruit apparaissant sur le spectre est bien le bruit de modulation et que le rapport Signal/Bruit vrai est bien meilleur que la valeur apparente.

La figure 7 permet également de juger de la reproductibilité des enregistrements en comparant les tracés a et b. Sur tous les spectres que nous avons faits, elle nous a semblé satisfaisante.

Enfin, la figure 8 donne une portion plus importante du spectre du  $N_2O$  dans la même région. Il a été fait avec la vitesse d'enregistrement la plus rapide de nos moteurs, soit avec une vitesse double des enregistrements des figures 4 et 7. On peut constater que la résolution et le rapport Signal/Bruit y sont sensiblement les mêmes : les raies sont

FIGURE 8



Spectre de  $N_2O$  :  $p = 1$  mm ,  $\ell = 20$  cm  
diamètre du diaphragme d'entrée : 10 mm

nettes et parfaitement pointables. Cette vitesse a, par ailleurs, de gros avantages : gain de temps et moins de risques de dérèglages au cours d'un spectre ; c'est la raison pour laquelle nous l'avons couramment utilisée. Enfin, à titre de comparaison, signalons qu'elle est 3 à 4 fois plus grande que la vitesse d'enregistrement utilisée sur les spectromètres à fentes de notre laboratoire.

#### V-4 - Régularité de fonctionnement

Malgré quelques imperfections, depuis plusieurs années, notre appareil travaille dans des conditions satisfaisantes et fournit régulièrement, à l'ensemble de notre équipe, de très nombreux spectres qui semblent, comme nous l'avons montré, dignes de confiance.

A titre d'exemple, en dehors du présent travail, les travaux les plus récents portant sur les spectres de ce SISAM sont l'étude des bandes d'absorption de  $\text{CD}_3\text{Cl}$  :  $\nu_1^{(12),(13)}$  et  $\nu_4$  ;  $\text{CH}_3\text{Cl}$  :  $\nu_2 + \nu_3$  (Thèse de 3ème cycle en cours)<sup>(43)</sup> ;  $\text{CH}_3\text{Br}$  :  $\nu_1$  .

Au cours de cette période d'utilisation, certains points techniques ont été améliorés, d'autres pourraient l'être encore avec profit. Néanmoins, les performances de notre appareil, utilisé essentiellement dans l'étude des spectres de vibration-rotation, le place parmi les meilleurs spectromètres des équipes étudiant des problèmes analogues.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION

DU CHLORURE DE METHYLE DANS LA REGION DE 3 à 4 MICRONS.

## VI - RAPPELS THEORIQUES

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude générale par absorption des bandes de vibration-rotation du chlorure de méthyle dans la région de  $2500$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , car, vu les performances de notre appareil, il était possible d'améliorer considérablement les résultats antérieurs et de pousser plus loin l'identification des raies grâce à la structure rotationnelle très visible sur nos spectres et qui généralement n'avait pas été mise en évidence auparavant.

### VI-1 - Symétrie de la molécule $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Le chlorure de méthyle est une molécule du type toupie symétrique allongée : son ellipsoïde d'inertie est de révolution, elle possède un axe de symétrie ternaire,  $C_3$ , défini par les atomes de carbone et de chlore (axe  $z'z$ ) et trois plans de symétrie,  $\sigma_v$ , passant par cet axe et par l'un des atomes d'hydrogène (Fig. 9). Elle appartient au groupe de symétrie  $C_{3v}$ .

Cette molécule a  $3n = 15$  degrés de liberté, soit 9 possibilités de mouvements internes qui se répartissent en trois vibrations non dégénérées ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) de type  $A_1$  totalement symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie, et en trois vibrations doublement dégénérées de

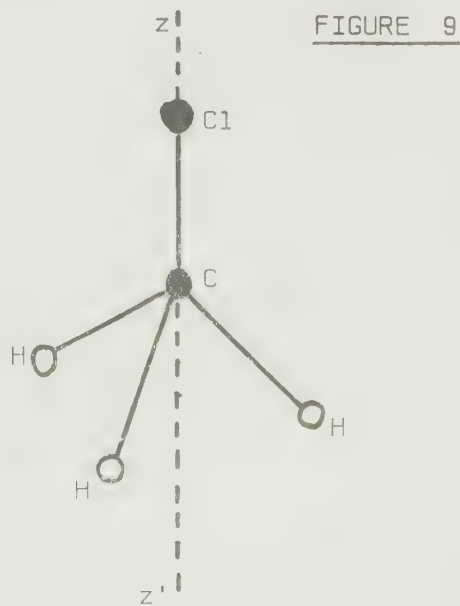


TABLEAU II

NOTATIONS UTILISEES.

- indice  $s$  : numérote les diverses vibrations normales de la molécule.
- $v_s$  : nombre quantique vibrationnel relatif à la  $s^{\text{ième}}$  vibration.
- $\ell_t$  : nombre quantique vibrationnel secondaire, l'indice  $t$  numérotant les vibrations dégénérées.
- $J$  : nombre quantique rotationnel associé au moment angulaire total.
- $k$  : nombre quantique rotationnel pour les molécules  $C_{3v}$ , associé à la composante du moment angulaire total le long de l'axe de symétrie.
- $\omega_s$  : fréquence de l'oscillateur harmonique
- $x_{ss}, x_{\ell_t \ell_t}$  : constantes d'anharmonicité du 1er ordre.
- $g_s$  : degré de dégénérescence de la vibration  $\omega_s$ .
- $A, B$  : constantes moléculaires rotationnelles.
- $D_J, D_{JK}, D_K$  : constantes de distorsion centrifuge.
- $\zeta$  : coefficient de Coriolis.

type E ( $\nu_4, \nu_5, \nu_6$ ) ; l'ensemble est bien représenté par 9 coordonnées normales.

Nous avons utilisé le chlorure de méthyle commercial qui est composé de 75,53 % de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  et 24,47 % de  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ . En conséquence, les bandes relatives à ces deux molécules ont des intensités sensiblement dans le rapport 1 à 0,324 ; lorsque nous parlerons de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , il s'agira donc de la variété  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  qui est toujours identifiée en premier.

#### VI-2 - Notations utilisées

Nous utilisons la plupart des notations de l'ouvrage classique de HERZBERG<sup>(14)</sup>.

Les différents symboles sont donnés dans le tableau II ; précisons toutefois que le nombre quantique correspondant à la projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie de la molécule sera désigné par  $k$  qui est négatif, positif ou nul ; sa valeur absolue sera  $K$ .

Nous aurons parfois besoin de qualifier les niveaux : nous appellerons  $^P E, ^Q E, ^R E$  les niveaux qui sont reliés au niveau vibrationnel fondamental par une transition autorisée avec  $\Delta K = -1, 0, +1$ , respectivement.

#### VI-3 - Méthode générale de calcul de l'énergie de vibration-rotation.

L'énergie de vibration-rotation d'une molécule est donnée par les valeurs propres  $E$  de l'opérateur hamiltonien  $H$  :

$$H\psi = E\psi$$

L'expression de H a été établie par DARLING et DENNISON<sup>(15)</sup>, mais on ne peut obtenir rigoureusement les valeurs propres de cet opérateur ; on est donc amené à développer en série l'hamiltonien :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$$

Les différents termes sont groupés suivant leur importance : ils sont donnés par les expressions suivantes<sup>(16)</sup>

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}} + \hbar \lambda_s^{1/2} \left( \frac{P_{s\sigma}^2}{2} + q_{s\sigma}^2 \right)$$

$$H_1 = \sum_{\alpha, \beta} \sum_a \sum_{(1)}^{\alpha\beta} X_a q_a P_{\alpha} P_{\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{ab} \sum_{(1)}^{\alpha} X_a^b q_a p_b P_{\alpha} + \sum_{abc} \sum_{(1)} X_{abc} q_a q_b q_c$$

$a \leq b \leq c$

$$H_2 = \sum_{\alpha, \beta} \sum_a \sum_{\underline{ab}} \sum_{(2)}^{\alpha\beta} X_{ab} q_a q_b P_{\alpha} P_{\beta} + \sum_{\alpha, \beta} \sum_a \sum_{(2)}^{\alpha\beta} X_a (q_a P_{\alpha} + P_{\alpha} q_a) P_{\beta}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}} + \sum_{abcd} \sum_{(2)} X_{abcd} q_a q_b q_c q_d$$

$a \leq b \leq c \leq d$

où les indices a, b, ... sont écrits au lieu de s $\sigma$ , s' $\sigma'$  ... Les  $_{(1)}X$  et  $_{(2)}X$  sont des coefficients dépendant des paramètres moléculaires.

$\alpha, \beta$  désignent les coordonnées x, y, z suivant les axes principaux d'inertie de la configuration d'équilibre de la molécule.

$P_{\alpha}, P_{\beta}$  sont les composantes du moment angulaire total  $\vec{P}$ .

$I_{\alpha\alpha}$  est le moment d'inertie suivant l'axe  $\alpha$ .

$q_a, q_b, q_c, q_d$  sont les coordonnées normales réduites et  $p_a, p_b, p_c, p_d$  les moments conjugués correspondants.

$P_\alpha$  est la composante du moment angulaire interne.

$\sigma = 1$  ou  $2$ , permet de séparer les deux composantes d'une paire de coordonnées normales dégénérées  $q_{s1}$  et  $q_{s2}$ .

L'hamiltonien d'ordre 0 est la somme des hamiltoniens du rotateur rigide et d'oscillateurs harmoniques. Dans le cas de molécules à symétrie axiale, on peut exactement résoudre l'équation :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

Mais pour une analyse plus précise des bandes, l'ordre 0 est bien entendu insuffisant ; aussi pour obtenir les ordres supérieurs, on effectue une série de transformations de contact pour simplifier l'obtention de l'énergie. Ces développements ont été explicités par G. AMAT, H.H. NIELSEN et M. GOLDSMITH<sup>(17,18,19,20,21)</sup> et, en ce qui concerne plus spécialement les molécules du groupe  $C_{3v}$ , par G. TARRAGO<sup>(22)</sup>.

L'hamiltonien, une fois transformé, s'écrit :

$$H' = H_0 + h'_1 + h'_2 + h'_3$$

Dans lequel  $H_0 + h'_1$  est diagonal par rapport à l'ensemble des nombres quantiques.

TABLEAU III

|         | OPERATEUR                                                                                                                | ENERGIE                                                                                                                               |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $H_0$   | $1/2 \sum \frac{P_\alpha^2}{I_\alpha}$                                                                                   | $B_e J(J+1) + (A_e - B_e) k^2$                                                                                                        |
|         | $\hbar/2 \sum \lambda_s^{1/2} \left( \frac{P_{s\sigma}^2}{\hbar} + q_{s\sigma}^2 \right)$                                | $\sum \omega_s \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right)$                                                                                    |
| $h'_1$  | $1/2 \sum \sum_{(1)} \alpha_{\gamma}^b (q_a p_b + p_b q_a) P_\alpha$                                                     | $-2A_e \sum \zeta_t^z \ell_t k$                                                                                                       |
| $h_2^+$ | $\sum_{(2)} \alpha\beta\gamma\delta P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta$                                                  | $-D_e^J J^2 (J+1)^2 - D_e^{JK} k^2 J(J+1) - D_e^K k^4$                                                                                |
|         | $\sum \sum_{(2)} \left( \alpha\beta \gamma^{ab} p_a p_b + \alpha\beta \gamma_{ab} q_a q_b \right) P_\alpha P_\beta$      | $- \sum \alpha_s^B \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) J(J+1) - \sum (\alpha_s^A - \alpha_s^B) \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) k^2$ |
|         | $\frac{1}{2} \sum_{(2)} \gamma_{ab}^{cd} (q_a q_b p_c p_d + p_c p_d q_a q_b) + \sum_{(2)} \gamma_{abcd} q_a q_b q_c q_d$ | $\sum x_{ss'} \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \sum x_{\ell_t \ell_t'} \ell_t \ell_t'$   |
| $h_3^+$ | $\frac{1}{2} \sum \sum_{(3)} \alpha\beta\gamma \gamma_a^b (q_a p_b + p_b q_a) P_\alpha P_\beta P_\gamma$                 | $\sum \ell_t n_{tJ} J(J+1) k$                                                                                                         |
|         | $\frac{1}{2} \sum \sum_{(3)} \alpha \gamma_{abc}^{bcd} (q_a p_b p_c p_d + p_b p_c p_d q_a) P_\alpha$                     | $\sum \ell_t n_{tK} k^3 +$                                                                                                            |
|         | $\frac{1}{2} \sum \sum_{(3)} \alpha \gamma_{abc}^d (q_a q_b q_c p_d + p_d q_a q_b q_c) P_\alpha$                         | $\sum \ell_t \left[ n_t + \sum n_{ts} \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \right] k$                                                   |

L'hamiltonien, deux fois transformé, est :

$$H^+ = H_0 + h_1' + h_2^+ + h_3^+ + \dots$$

Dans  $H^+$ ,  $h_2^+$  est diagonal par rapport aux nombres quantiques  $v_s$ , mais il contient des termes non diagonaux par rapport à  $k$  et  $\ell_t$  ; cependant ces termes ne contribuent à l'énergie qu'à partir du 4ème ordre.

Donc, il suffit de considérer les éléments diagonaux de  $H_0$ ,  $h_1'$ ,  $h_2^+$  et  $h_3^+$  pour obtenir une expression de l'énergie valable jusqu'au 3ème ordre.

Le tableau III indique ces termes et leur contribution à l'énergie d'ordre 3. Ce tableau appelle quelques remarques : nous voyons qu'à l'ordre 3 interviennent dans l'énergie des termes tels que  $\sum_t \eta_{tJ} J(J+1) k \ell_t$  et  $\sum_t \eta_{tK} k^3 \ell_t$  et par contre ce n'est qu'à l'ordre 4 qu'interviendraient les variations de  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_K$  avec  $v$ , au même titre que des termes comme  $H_K k^6$ ,  $H_{JKK} J(J+1) k^4$  etc... Ce classement a été établi par les théoriciens<sup>(22,23)</sup> sur la base de calculs d'ordre de grandeur avec  $K \approx 30$  et  $J \approx 30$  ; il a l'inconvénient, d'une part d'appliquer le même développement limité à des molécules très légères ou très lourdes, et d'autre part d'introduire un nombre considérable de coefficients que les spectres actuels ne permettent pas de déterminer. Au contraire, la méthode classique des expérimentateurs consiste à utiliser les variations de  $D_J$ ,  $D_{JK}$  et  $D_K$  avec l'état vibrationnel ; cette méthode a

également ses faiblesses, car elle ne permet souvent de mesurer que des  $D$  effectifs ; la valeur vraie est souvent affectée, à cette échelle de précision, par des résonances même très faibles.

Nous donnons, dans le tableau IV, une correction partielle du 4ème ordre. Dans notre étude, nous négligerons les termes en  $\eta$ , mais nous utiliserons les variations des coefficients de distorsion centrifuge avec l'état vibrationnel.

#### VI-4 - Résonances.

H.H. NIELSEN<sup>(24)</sup> a montré que la méthode, rappelée ci-dessus, de transformation de contact pour obtenir l'énergie de vibration-rotation à un ordre donné, doit être modifiée en cas de résonances.

Ces résonances qui peuvent être essentielles ou accidentelles ont été classées par G. AMAT<sup>(25)</sup>. Celles qu'on rencontre dans la pratique seront du premier ou du second ordre.

##### - Résonance du 1er ordre -

Deux niveaux  $n$  et  $n'$ , avec  $E_n \approx E_{n'}$ , sont couplés pour  $H_1$  ; l'élément matriciel responsable est du type :

$$\langle n | H_1 | n' \rangle$$

Il existe deux résonances accidentelles du premier ordre :

TABLEAU IV

CONTRIBUTION DE  $h_4^+$  A L'ENERGIE

DES MOLECULES AXIALES

| ENERGIE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\sum \beta_s^J \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] J^2 (J+1)^2 + \sum \beta_s^{JK} \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] J (J+1) K^2 + \sum \beta_s^K K^4 \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right]$                                                                                                                                                                                                           |
| $\left\{ \sum \gamma_{ss'}^B \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] \left[ v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right] + \sum \gamma_{\ell_t \ell_t'}^B \ell_t \ell_t' + \Delta B_e^{(a)} \right\} \{ J(J+1) - K^2 \} +$ $\left\{ \sum \gamma_{ss'}^A \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] \left[ v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right] + \sum \gamma_{\ell_t \ell_t'}^A \ell_t \ell_t' + \Delta A_e^{(a)} \right\} K^2$ |
| $\sum \gamma_{ss''s'''} \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] \left[ v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right] \left[ v_{s''} + \frac{g_{s''}}{2} \right] + \sum \gamma_{s \ell_t \ell_t'} \ell_t \ell_t' \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right] +$ $\sum \Delta \omega_s \left[ v_s + \frac{g_s}{2} \right]$                                                                                                       |
| $H_o^J J^3 (J+1)^3 + H_o^{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_o^{KJ} J (J+1) K^4 + H_o^K K^6$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

- La résonance de Fermi, vibrationnelle, due au potentiel cubique : le traitement théorique de ce cas a été envisagé par M.L. GRENIER-BESSON, G. AMAT et H.H. NIELSEN<sup>(26)</sup>.

- La résonance de Coriolis due au terme :

$$\sum_{\alpha} \sum_{ab}^{\alpha} (1) X_a^b q_a q_b P_{\alpha}$$

S. MAES<sup>(27)</sup> a étudié les modifications à apporter à la transformation de contact dans ce cas.

#### - Résonance du second ordre -

Les deux niveaux d'énergies voisines sont couplés par des termes de  $h_2'$ , ce sont :

- la résonance de Darling-Dennison, due au potentiel quartique ; nous l'appellerons plus couramment résonance de Fermi du second ordre.

- la résonance de Coriolis du second ordre due aux termes de la forme :

$$p_a p_b p_c P_{\alpha} \text{ ou } (q_a q_b p_c + p_c q_a q_b) P_{\alpha}$$

- il existe de plus la résonance  $\ell$  rotationnelle et la résonance  $\ell$  vibrationnelle ; et enfin la résonance K.

Dans notre étude, nous verrons une résonance de Fermi dans l'étude de  $v_4$  et une résonance de Coriolis dans l'étude de  $2v_5$  et  $v_2 + v_5$ .

VI-5 - Formule de l'énergie pour un niveau non perturbé.

Compte-tenu de ce que nous avons dit à la fin du paragraphe IV-3, nous prendrons comme énergie d'un niveau rotationnel pour le chlorure de méthyle l'expression :

$$E = hc \left| G(v, \ell) + F(k, J) \right| \quad (2-1)$$

avec :

$$G(v, \ell) = \sum_s \omega_s \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} x_{ss'} \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) \quad (2-2)$$

$$+ \sum_{\substack{tt' \\ t \leq t'}} x_{\ell_t \ell_{t'}} \ell_t \ell_{t'}$$

et

$$F(k, J) = (A_v - B_v) k^2 + B_v J(J+1) - 2k \sum_t A \zeta_t \ell_t \quad (2-3)$$

$$- D_{v(J)} J^2 (J+1)^2 - D_{v(JK)} J(J+1) k^2 - D_{v(K)} k^4$$

L'indice v repère les valeurs des constantes dans l'état vibrationnel considéré ; elles sont liées à leurs valeurs dans l'état d'équilibre (indiquées par e) par les relations :

$$A_v = A_e - \sum_s \alpha_s^A \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (2-4)$$

$$B_v = B_e - \sum_s \alpha_s^B \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (2-5)$$

en négligeant les termes en  $\gamma$  d'ordre supérieur.

Et :

$$D_{v(i)} = D_{e(i)} + \sum_s \beta_s^{(i)} \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (2-6)$$

(i) étant (J), (JK) ou (K).

Les constantes  $A_e$  et  $B_e$  sont liées aux moments d'inertie de la molécule dans sa position d'équilibre :

$$A_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{zz}^e} \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{xx}^e}$$

avec  $I_{xx}^e = I_{yy}^e$ .

- Remarque -

Dans le 3ème terme de  $F(k,J)$  apparaît  $A_\zeta$  : seul, ce produit peut être obtenu expérimentalement, c'est pourquoi nous ne précisons pas de quel A il s'agit ; toutefois, lorsque par commodité nous donnerons une valeur de  $\zeta$ , elle aura été déduite du produit  $A_\zeta$  en prenant pour A sa valeur dans l'état excité.

#### VI-6 - Règles de sélection et nomenclature.

La transition entre deux niveaux a et b est autorisée si l'élément matriciel :

$$\langle a | \mu_i | b \rangle$$

est différente de 0,  $\mu_i$  étant la composante du moment dipolaire le long d'un axe fixe dans l'espace.

Nous ne donnerons ici que les règles de sélection relatives aux molécules de type  $C_{3v}$ .

En utilisant la symétrie des fonctions d'onde d'ordre 0, on obtient les règles suivantes (Cf.<sup>[14]</sup>) :

- Bandes parallèles -

$$\Delta K = 0$$

et

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & \text{si } K \neq 0 \\ \Delta J = \pm 1 & \text{si } K = 0 \end{cases}$$

Nous utiliserons pour les raies correspondantes les notations suivantes :

branche Q :  $\Delta J = 0$  donne les raies  $Q_{Q_K}(J)$

branche R :  $\Delta J = + 1$  " "  $Q_{R_K}(J)$

branche P =  $\Delta J = - 1$  " "  $Q_{P_K}(J)$

- Bandes perpendiculaires -

$$\Delta K = \pm 1$$

et

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Les notations sont les suivantes pour les différentes raies :

| $\Delta J \backslash \Delta K$ | 0             | + 1           | - 1           |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| + 1                            | $R_{Q_K} (J)$ | $R_{R_K} (J)$ | $R_{P_K} (J)$ |
| - 1                            | $P_{Q_K} (J)$ | $P_{R_K} (J)$ | $P_{P_K} (J)$ |

Lorsque l'on fait intervenir des termes d'ordre plus élevé de l'hamiltonien, on obtient des règles de sélection supplémentaires que G. TARRAGO<sup>(22)</sup> a étudiées en détail pour les molécules  $C_{3v}$ .

La condition pour qu'une transition dipolaire entre les deux niveaux considérés ait son moment de transition différent de 0 s'écrit :

$$\Delta k - \sum_t \Delta l_t = 3 p \quad (2-7)$$

p entier, positif, négatif ou nul.

Cette relation exprime l'invariance du moment de transition dans l'opération de rotation autour de l'axe  $C_3$  des molécules ; c'est pourquoi elle a la même forme que la relation de G. AMAT<sup>(28)</sup>, qui donne la condition nécessaire pour qu'un élément matriciel de H reste invariant au cours

d'une rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  autour de l'axe d'ordre 3.

BOYD et LONGUET-HIGGINS<sup>(29)</sup> avaient auparavant exprimé cette même condition, mais à partir de considérations différentes et seulement pour les bandes fondamentales.

Comme le montrent les formules (2-1), (2-2), et (2-3), un changement simultané de  $k$  en  $-k$  et de tous les  $\ell_t$  en  $-\ell_t$ , ne modifie pas l'énergie. De même la relation (2-7) autorise ou interdit en même temps une transition vers  $(k, \ell_{t_1}, \ell_{t_2}, \dots)$  et  $(-k, -\ell_{t_1}, -\ell_{t_2}, \dots)$ . Les deux sous-niveaux  $(k, \ell_{t_1}, \dots)$  et  $(-k, -\ell_{t_1}, \dots)$  sont donc indiscernables et au cours de ce travail (sauf au chapitre IX), nous n'aurons à considérer que  $K = |k|$ .

La relation (2-7) peut donc encore s'écrire :

$$\Delta K - \Delta L = 3p \quad (2-8)$$

avec

$$L = k \sum_t \ell_t / K \quad k \neq 0$$

#### VI-7 - Allure des spectres de CH<sub>3</sub> Cl.

- Bandes parallèles  $\Delta K = 0$  -

- Fréquences : on écrira la fréquence non perturbée d'une transition

$(J', K) \leftarrow (J'', K)$  sous la forme :

$$\begin{aligned}
 v = v_0 &+ (A' - B')K^2 + B'J'(J'+1) - D'_J J'^2 (J'+1)^2 \\
 &- D'_{JK} K^2 J'(J'+1) - D'_K K^4 - (A'' - B'')K^2 - B''J''(J''+1) \quad (2.9) \\
 &+ D''_J J''^2 (J''+1)^2 + D''_{JK} K^2 J''(J''+1) + D''_K K^4
 \end{aligned}$$

Les termes affectés des signes " et ', caractérisent respectivement le niveau inférieur et supérieur, et nous posons comme il est classique de le faire :

$$K'' = K \quad \text{et} \quad J'' = J \quad J' = J + \Delta J$$

Le spectre d'une bande parallèle se présente comme une superposition de sous-bandes d'origine  $v_{Sb}$ , chacune ressemblant à une bande  $\pi - \pi$  d'une molécule linéaire ; en regroupant les termes qui ne dépendent que de K, on a :

$$v_{Sb} = v_0 + (A' - A'' - B' + B'')K^2 + (D''_K - D'_K)K^4 \quad (2-10)$$

La fréquence des raies s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 v = v_{Sb} &+ (B' - D'_{JK} K^2)(J + \Delta J)(J + 1 + \Delta J) - D'_J (J + \Delta J)^2 (J + 1 + \Delta J)^2 \\
 &- (B'' - D''_{JK} K^2) J(J + 1) + D''_J J^2 (J + 1)^2 \quad (2-11)
 \end{aligned}$$

- Intensités : L'intensité des transitions est proportionnelle à :

$$S_{KJ} \propto v \cdot W \cdot e^{-F(K,J)hc/kT} \quad (2-12)$$

où  $F(K, J)$  est donné par la formule (2-3) en faisant  $K = |k|$

$W$  est le poids statistique dû au spin nucléaire ; pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$  :

$$W = 2 \quad \text{pour} \quad K = 3p$$

$$W = 1 \quad \text{pour} \quad K = 3p \pm 1$$

Les valeurs de  $S_{KJ}$  sont données par les relations suivantes pour  $K \neq 0$  (Cf. réf. 14)

$$\text{raies } Q_{R_K}(J) \quad S_{KJ} = \frac{(J+1)^2 - K^2}{J+1}$$

$$\text{raies } Q_{Q_K}(J) \quad S_{KJ} = \frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)} \quad (2-13)$$

$$\text{raies } Q_{P_K}(J) \quad S_{KJ} = \frac{J^2 - K^2}{J}$$

Pour  $K = 0$ , elles doivent être divisées par 2.

Nous savons que des raies sont absentes conformément à la condition bien connue

$$J' \geq K' \quad J'' \geq K''$$

pour certaines d'entre elles, ce fait apparaît dans les relations (2.13). Les premières raies observées dans une série seront respectivement :

$$Q_{R_K}(K), \quad Q_{P_K}(K+1) \quad \text{et} \quad Q_{Q_K}(K)$$

Le spectre d'une bande parallèle comporte une région centrale constituée par les branches  $Q_Q$  présentant une alternance ternaire en in-

tensité, très visible ; de part et d'autre, nous trouvons la branche  $^Q_R$  et la branche  $^Q_P$ . Les raies P et R ont des intensités voisines.

Nous verrons une illustration d'une telle bande parallèle dans l'étude de  $\nu_1$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

- Bandes perpendiculaires  $\Delta K = \pm 1$  -

Nous n'envisagerons que le cas où le niveau inférieur est le niveau vibrationnel fondamental.

- Fréquences : avec les mêmes notations qu'au paragraphe précédent, on a :

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{Sb} + B'(J+\Delta J) - B''J(J+1) - D'_J(J+\Delta J)^2(J+1+\Delta J)^2 + D''_J J^2(J+1)^2 \\ (2.14) \\ - D'_{JK}(K+\Delta K)^2(J+\Delta J)(J+1+\Delta J) + D''_{JK} K^2 J(J+1) \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \nu_{Sb} = (\nu_0 + A' - B' - 2A\zeta - D'_K) + 2K \Delta K (A' - B' - A\zeta - 2D'_K) \\ + K^2 (A' - B' - A'' + B'' - 6D'_K) - 4D'_K K^3 \Delta K + K^4 (D''_K - D'_K) \end{aligned}$$

- Remarque -

Dans cette formule, il faudra remplacer  $\zeta$  par  $\zeta_{\text{eff}}$  quand il s'agira de l'étude d'une harmonique ou d'une bande de combinaison.

Ceci met encore en évidence le fait qu'un spectre d'une bande perpendiculaire peut être considéré comme formé par la superposition de

sous-bandes dont les origines sont données par  $\nu_{Sb}$ .

- Intensités : L'intensité des transitions est toujours proportionnelle à l'expression (2-12) dans laquelle  $S_{KJ}$  est donné par les relations suivantes où  $\Delta K = \pm 1$  (Cf. réf. 14)

$$\text{Pour } \Delta J = + 1 \quad S_{KJ} = \frac{(J+2+K \Delta K) (J+1+K \Delta K)}{J + 1}$$

$$\text{Pour } \Delta J = 0 \quad S_{KJ} = \frac{(J+1+K \Delta K) (J-K \Delta K) (2J+1)}{J (J + 1)} \quad (2-16)$$

$$\text{Pour } \Delta J = - 1 \quad S_{KJ} = \frac{(J-1-K \Delta K) (J-K \Delta K)}{J}$$

Comme pour les bandes parallèles, nous voyons que certaines raies seront absentes, en accord avec la condition :

$$J' \geq K' \quad \text{et} \quad J'' \geq K''$$

Les raies suivantes seront les premières de leur série, J étant la variable :

$$P_{P_K}(K) , P_{Q_K}(K) , P_{R_K}(K) , R_{P_K}(K+2) , R_{Q_K}(K+1) \text{ et } R_{R_K}(K) .$$

Enfin, ces formules d'intensité montrent que les transitions  $\Delta J = + 1$  seront favorisées pour  $K \Delta K > 0$  et les transitions  $\Delta J = - 1$  seront favorisées pour  $K \Delta K < 0$ , c'est pourquoi dans nos tableaux de raies relatifs aux bandes perpendiculaires, il y a de nombreuses  $R_{R_K}(J)$

et  $P_{P_K}(J)$  et très peu de  $R_{P_K}(J)$  ou  $P_{R_K}(J)$ , et ceci est d'autant plus vrai que  $K$  est grand.

Dans un spectre de bande perpendiculaire, on remarque généralement une série de branches  $Q$  intenses, qui présentent une alternance ternaire d'intensité, très visible. Entre ces branches  $Q$ , se trouvent des raies moins intenses qui sont essentiellement les  $R_{R_K}(J)$  et les  $P_{P_K}(J)$ .

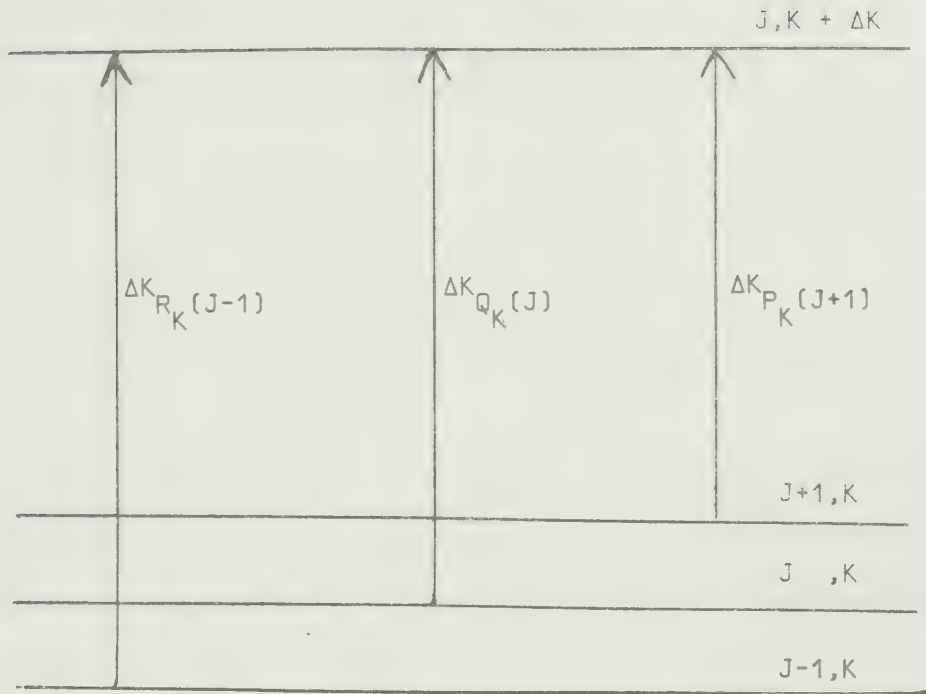
Nous verrons une illustration d'une telle bande perpendiculaire avec  $\nu_4$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , bien que l'allure de la région centrale soit modifiée par une résonance de Fermi.

#### VI-8 - Relations de combinaisons.

L'identification des transitions de vibration-rotation est facilitée par l'utilisation de relations de combinaison entre ces transitions. En particulier, nous avons fait grand usage de relations faisant intervenir le niveau fondamental : elles expriment, dans une bande où le niveau vibrationnel inférieur est le niveau fondamental, le fait que deux transitions aboutissent au même sous-niveau supérieur et que par suite, la différence de leurs fréquences ne dépend que des constantes du niveau fondamental comme l'indique la figure 10.

Ces relations ont été données sous une forme simple par W.E. BLASS et T.H. EDWARDS<sup>(30,31)</sup>.

FIGURE 10



Soient deux transitions 1 et 2 ayant même  $K$  et même  $\Delta K$ . Soit  $D$  la différence de leur fréquence :

$$D = \Delta K_{\Delta J_1} (J - \Delta J_1) - \Delta K_{\Delta J_2} (J - \Delta J_2)$$

on a la relation suivante :

$$D = (B'' - K^2 D''_{JK} - D''_J [2J(J+1) - \delta_1 - \delta_2]) (\delta_1 - \delta_2)$$

avec

$$\delta_i = (2J + 1 - \Delta J_i) \Delta J_i$$

où  $i = 1$  ou  $2$ .

Nous voyons donc que l'on obtient des différences entre les fréquences des raies telles que

$$R_{R_K}(J-1) - R_{Q_K}(J)$$

ou

$$Q_{R_K}(J-1) - Q_{P_K}(J)$$

qui ne dépendent que des constantes  $B''$ ,  $D_J''$ ,  $D_{JK}''$  de l'état fondamental. Pour le chlorure de méthyle, ces constantes ont été déterminées avec précision dans le domaine hertzien<sup>(32,33)</sup>. Il résulte de ceci que même lorsque le niveau supérieur est fortement perturbé<sup>†</sup>, les différences de fréquences données ci-dessus sont très bien connues, ce qui permet de vérifier l'attribution des raies.

Notons toutefois que si ces relations de BLASS-EDWARDS, permettent de mettre en évidence une erreur de numérotation en  $J$ , elles sont beaucoup moins sensibles aux erreurs sur  $K$  car  $D_{JK}''$  n'est pas très grand pour le chlorure de méthyle.

Pratiquement, ces relations servent constamment pour une bande parallèle car elles sont facilement applicables aux raies  $Q_{R_K}(J+1)$  et  $Q_{P_K}(J-1)$ , par contre, pour une bande perpendiculaire, elles ne servent

---

<sup>†</sup>sauf lorsque se produit un dédoublement de niveau et que l'on fait la différence de deux transitions n'aboutissant pas exactement au même sous-niveau excité, ce qui est le cas du dédoublement  $\lambda$ .

qu'entre les raies  $R_{P_K}(J-1)$  et  $R_{Q_K}(J)$  ou  $P_{P_K}(J+1)$  et  $P_{Q_K}(J)$ , ce qui n'est possible que si les branches  $Q$  sont résolues.

## VII - ETUDE DE LA BANDE $\nu_4$

### VII-1 - Introduction

La bande  $\nu_4$  du chlorure de méthyle est, comme nous l'avons vu au paragraphe VI-1, due à une vibration de type E, doublement dégénérée ; c'est donc une bande perpendiculaire, les variations du moment dipolaire se faisant perpendiculairement à l'axe  $C_3$ .

Cette fondamentale  $\nu_4$  a été étudiée par JONES, POPPLEWELL et THOMPSON<sup>(34)</sup> d'une part et par MORINO et NAKAMURA<sup>(35)</sup> d'autre part. Ces auteurs ne font intervenir que les branches Q car ils n'ont pu mettre en évidence une structure rotationnelle ; ils signalent cependant une perturbation, ce qui rendait leur numérotation en K délicate : ces deux études proposent une numérotation différente qui, dans un cas comme dans l'autre, nous a paru erronée, en particulier à cause de l'intensité des raies qui n'était pas compatible avec leur attribution. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de cette bande et d'en approfondir l'interprétation.

### VII-2 - Conditions expérimentales et description du spectre.

Pour l'enregistrement de cette région spectrale se situant aux environs de  $3050\text{ cm}^{-1}$ , nous avons travaillé avec notre SISAM dans le

7ème ordre des réseaux (Tableau I, Chap. III), donc avec une résolution réelle de 92.000 et une limite de résolution de  $0,033 \text{ cm}^{-1}$ . Pour l'éta-  
lonnage des fréquences, nous avons utilisé le spectre de référence du  $\text{CO}^{(7)}$  dans le 5ème ordre des réseaux comme nous l'avons expliqué au § IV-1.

Tous les spectres ont été faits avec un parcours dans le gaz de 150 cm et des pressions variant de 2 à 20 Torr.

Nos enregistrements mettent en évidence la structure rotation-  
nelle de  $\nu_4$  : comme l'on peut s'y attendre, d'après le paragraphe VI-7,  
les séries les plus intenses seront  $R_{R_K}$  et  $P_{P_K}$  et plusieurs apparaissent  
clairement. Par contre, les branches Q ne sont pas résolues et se présen-  
tent donc comme des "raies" très intenses et plus larges, puisqu'elles  
sont formées d'un amas de raies distantes entre elles de la quantité  
 $2(J+1)(B'-B'')$  avec ici :  $B'-B'' \approx 4.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ; elles ne peuvent être sé-  
parées par notre appareil.

Ces branches Q devraient présenter normalement une alternance  
ternaire d'intensité dans un rapport 2 (§ VI-7) ; elles devraient être,  
de plus, à peu près régulièrement espacées.

Or, nous remarquons plusieurs anomalies concernant ces branches  
Q dans la région centrale : l'espace entre elles devient trop faible et  
l'alternance d'intensité est irrégulière (voir la figure 11).

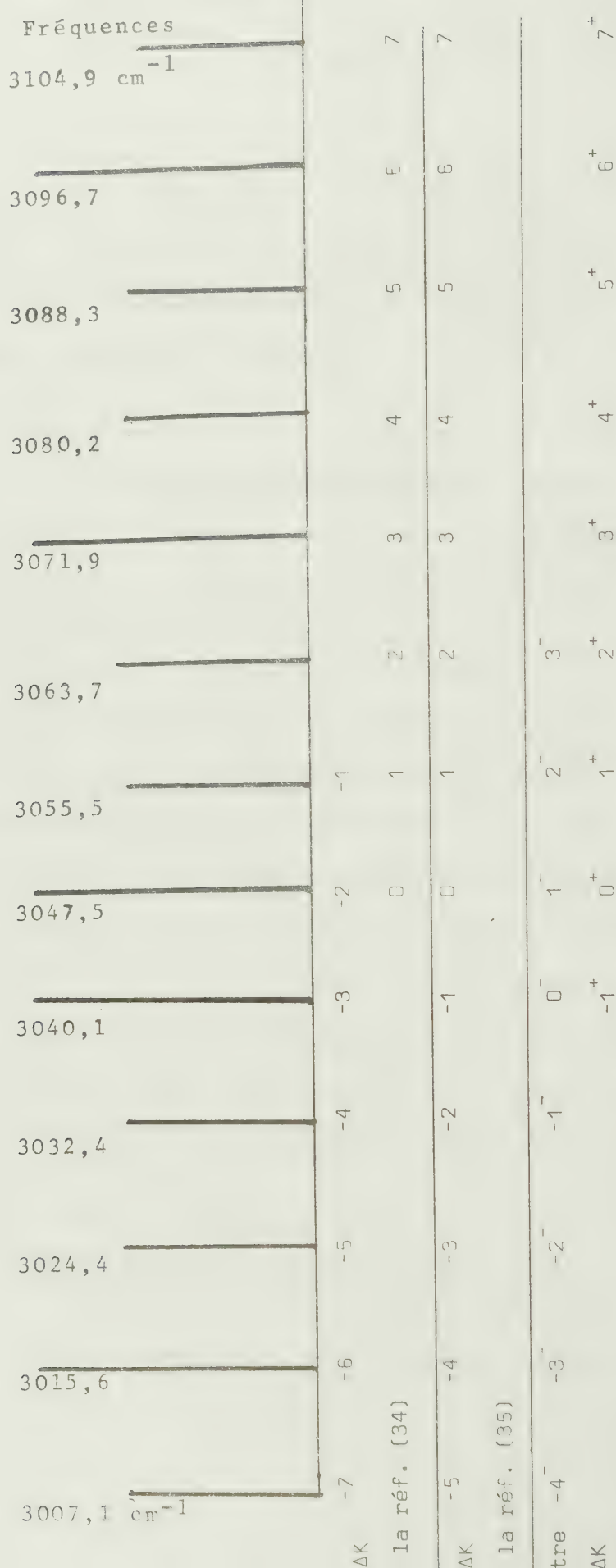


FIGURE 11

Dans une étude préliminaire<sup>(36)</sup>, nous avons numéroté les branches Q en utilisant le fait que les raies  $P_{P_K}(J)$  et  $R_{R_K}(J)$  n'existent que pour  $J' \geq K'$  et  $J'' \geq K''$  ; pour K donné, la première de la série sera à une distance d'environ  $2KB''$  pour la  $P_{P_K}(K)$  et  $2(K+1)B''$  pour la  $R_{R_K}(K)$ , de la branche Q correspondante.

Nous avons numéroté sans ambiguïté trois branches Q :  $R_{Q_5}$ ,  $R_{Q_6}$ ,  $R_{Q_7}$ , pour lesquelles nous confirmons la numérotation de la référence<sup>(34)</sup> ; au contraire, de l'autre côté de la perturbation, la branche Q renforcée, appelée  $P_{Q_6}$  par ces auteurs est en réalité  $P_{Q_3}$ . Dans la région perturbée, par analogie avec l'étude de la bande  $2\nu_4$ <sup>(36)(37)</sup> qui présentait une allure semblable, nous avons fait l'hypothèse d'une résonance de Fermi ; elle ferait intervenir une autre bande, d'intensité faible en dehors de cette zone, les niveaux se croisant vers  $K \Delta K = 1$ . Cette hypothèse permettrait également d'expliquer la distribution des intensités. Nous allons donc revoir la théorie de cette résonance.

### VII-3 - Résonance de Fermi.

Nous avons regroupé, sous ce nom, les résonances anharmoniques, comme cela est devenu l'usage dans la littérature : en effet, qu'elles soient du premier ou du second ordre, elles sont tout à fait analogues. Ces résonances, purement vibrationnelles (le terme de couplage est diagonal en J et k) sont du premier ou du second ordre selon que l'élément matriciel responsable est le potentiel cubique ou le potentiel quartique.

Elles se produisent lorsque les deux niveaux vibrationnels d'ordre 0,  $n_1$  et  $n_2$ , sont tels que la différence  $E_{n_1} - E_{n_2}$  soit du même ordre que l'élément matriciel :

$$\langle n_1 | \sum_{abc} K_{abc} q_a q_b q_c | n_2 \rangle$$

- pour la résonance du 1er ordre

$$\text{et } \langle n_1 | \sum_{abcd} (2) Y_{abcd} q_a q_b q_c q_d + \\ + \frac{1}{2} \sum_{abcd} (2) Y_{ab}^{cd} (q_a q_b p_c p_d + p_c p_d q_a q_b) | n_2 \rangle$$

- pour la résonance du 2ème ordre.

Il faut que l'élément matriciel couplant les deux niveaux soit différent de zéro ; pour cela, il est nécessaire que le terme du potentiel cubique ou quartique impliqué, soit lui-même différent de zéro ; il faut de plus que le produit direct des représentations  $\Gamma(\psi_1^0) \times \Gamma(\psi_2^0)$  contienne la représentation totalement symétrique; il faut donc que  $\psi_1^0$  et  $\psi_2^0$ , fonctions propres d'approximation 0, des deux niveaux vibrationnels en résonance, aient le même type de symétrie.

Ces conditions étant réunies, on a alors :

$$W_{12} = \int \psi_1^{0*} \cdot W \cdot \psi_2^0 d\tau \quad \text{non nul}$$

L'effet de la résonance, c'est-à-dire l'éloignement des deux niveaux, se calcule en résolvant le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - X & W_{12} \\ W_{21} & E_2^0 - X \end{vmatrix} = 0$$

$W_{12}$  et  $W_{21}$  sont complexes conjugués, nous les supposons réels  
et :

$$W = W_{12} = W_{21} .$$

$E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les énergies des deux niveaux supposés non perturbés.

Nous obtenons pour l'énergie :

$$X = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_1^0 - E_2^0)^2 + 4W^2} \quad (2-17)$$

Il y a deux façons de prendre les racines de cette équation :  
pour tout ce qui concerne l'aspect expérimental, c'est-à-dire les fréquences des transitions (§VI-4), nous considérerons les racines  $X^+$  et  $X^-$ ,  $X^+$  correspondant au signe + devant le radical de l'expression 2-17,  $X^-$  correspondant au signe - ; au contraire quand il s'agira de faire des calculs d'intensités afin de reconstituer le spectre, nous adopterons une convention beaucoup plus commode : quand  $W$  tend vers zéro, la première racine  $X_I$  tend vers  $E_1^0$ , la seconde  $X_{II}$  tend vers  $E_2^0$ , quel que soit le signe de  $\Delta_0 = E_1^0 - E_2^0$ . Nous reprendrons cette convention au paragraphe VI-5.

Puisqu'une résonance de Fermi pouvait expliquer les anomalies signalées dans  $\nu_4$ , nous avons cherché avec quelles bandes  $\nu_4$  était susceptible de résonner.

Comme nous venons de le voir, les bandes perturbatrices éventuelles doivent, d'une part avoir leur centre de bande dans la région de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , d'autre part correspondre à une vibration comportant une composante dégénérée, puisque la résonance de Fermi ne peut se produire qu'entre deux niveaux appartenant au même type de symétrie. Les caractéristiques de toutes les bandes réunissant ces conditions, sont données dans le tableau V : les centres de bande ont été déterminés en négligeant l'anharmonicité à partir des résultats fournis par HERZBERG<sup>(14)</sup> (p. 313 et 438) et les coefficients de Coriolis effectifs,  $\zeta_{\text{eff}}$ , ont été calculés à l'aide des  $\zeta_4, \zeta_5, \zeta_6$ , indiqués aux références<sup>(34), (35), (14)</sup>.

TABEAU V

| Bandes                  | Centre de bande<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\zeta_5$ | $\zeta_6$ | $\zeta_{\text{eff}}$ | valeurs de<br>$\zeta_{\text{eff}}$ |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|----------------------|------------------------------------|
| $\nu_5 + \nu_6 + \nu_3$ | 3201                                | $\pm 1$   | $\pm 1$   | $-\zeta_5 - \zeta_6$ | 0,04                               |
| $\nu_6 + \nu_2 + \nu_3$ | 3095                                | -         | $\mp 1$   | $\zeta_6$            | 0,235                              |
| $2\nu_5$                | 2910                                | $\pm 2$   | -         | $-2\zeta_5$          | 0,550                              |
| $3\nu_6$                | 3045                                | -         | $\mp 1$   | $\zeta_6$            | 0,235                              |
| $\nu_5 + 2\nu_3$        | 2919                                | $\mp 1$   | -         | $\zeta_5$            | - 0,270                            |

Ces bandes peuvent également donner lieu à une résonance de Coriolis, mais d'un ordre supérieur ; il est logique de penser qu'elle n'interviendra que comme une correction par rapport à la résonance de Fermi.

#### VI-4 - Interprétation du spectre.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons d'abord utilisé les branches Q : la perturbation mélangeant les deux niveaux dans la région centrale, il n'était pas possible d'attribuer ces raies à  $\nu_4$  ou à la bande perturbatrice (que nous noterons  $\nu_x$ ), d'autant plus que leurs intensités sont du même ordre dans cette région. Nous avons donc repéré les deux branches Q, de même K  $\Delta$ K par  $K^+$  et  $K^-$ ,  $K^+$  correspondant à la plus grande fréquence.

La figure 11 indique la numérotation que nous avons adoptée, comparée à celles des publications antérieures. Remarquons qu'il nous a fallu supposer que dans la région centrale, les branches Q se confondent deux à deux, ce qui est vraisemblable, car les "raies" correspondantes sont fortes et larges.

Les fréquences réelles des transitions sont données par une formule du type (2-17), car les niveaux inférieurs de  $\nu_4$  et  $\nu_x$  ayant toujours mêmes J et K, les relations entre les énergies entraînent celles entre les fréquences, d'où :

$$v_{\text{obs}} = \frac{v_4^0 + v_x^0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(v_4^0 - v_x^0)^2 + 4W^2} \quad (2-20)$$

$v_4^0$  et  $v_x^0$  étant les fréquences des deux bandes supposées non perturbées et  $W$  l'élément de couplage.

Puisqu'ici nous ne considérons que les branches  $Q$ , nous pourrions prendre pour  $v_4^0$  et  $v_x^0$  (2-15)

$$v_4^0 = a_1 + b_1 K \Delta K + c_1 K^2$$

$$v_x^0 = a_2 + b_2 K \Delta K + c_2 K^2$$

$K$  se rapportant au niveau de départ.

Si, en première approximation, on néglige  $c_1$  et  $c_2$  (généralement petits devant  $b_1$  et  $b_2$ ), on voit que l'expression (2-20) des fréquences observées, est l'équation d'une hyperbole, une branche correspondant aux  $K^+$ , l'autre aux  $K^-$ ; les asymptotes sont des droites, qui à cette approximation, représenteront  $v_4^0$  et  $v_x^0$

$$v_4^0 = a_1 + b_1 K \Delta K \quad \text{avec} \quad b_1 \approx 2(A-B-A\zeta_4)$$

$$v_x^0 = a_2 + b_2 K \Delta K \quad \text{avec} \quad b_2 \approx 2(A-B-A\zeta_{\text{eff}})$$

Si nous faisons la demi-somme des fréquences observées des branches  $Q$  repérées par  $K^+$  et  $K^-$ , nous obtenons :

$$\frac{v_4^0 + v_x^0}{2} = \frac{1}{2} (a_1 + a_2 + (b_1 + b_2) K \Delta K)$$

qui est l'équation de la bissectrice des asymptotes. Avec les couples de points  $(K^+, K^-)$  dont nous disposons, nous avons pu déterminer la pente de cette droite : nous en avons déduit approximativement  $\zeta_{\text{eff}} = 0,235$ . En nous reportant au tableau V, il apparaît donc que la bande perturbatrice est, soit  $\nu_6 + \nu_2 + \nu_3$ , soit  $3\nu_6$ .

Les éléments de couplage seront de la forme :

$$r_4 r_6^3 \quad \text{pour } 3\nu_6$$

$$r_4 r_6 r_2 r_3 \quad \text{pour } \nu_6 + \nu_2 + \nu_3$$

$r$  désignant une coordonnée normale vibrationnelle, ou son moment conjugué.

Il s'agira donc d'une résonance de Fermi du second ordre encore appelée résonance de Darling-Dennison.

#### VI-5 - Résultats expérimentaux.

Pour une interprétation plus précise, nous avons alors étudié systématiquement la structure fine du spectre<sup>(39)</sup> ; 400 raies de vibration-rotation appartenant aux deux bandes  $\nu_4$  et  $\nu_x$  de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  ont été identifiées : jusqu'à  $K = 12$  et  $J = 40$  pour certaines sous-bandes. Cependant, du côté des basses fréquences, nous avons été limités à la sous-bande :  $K \Delta K = -4$ , à cause de la fondamentale  $\nu_1$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , qui est déjà très intense dans cette région<sup>†</sup>. L'attribution des raies et leurs fréquences

---

<sup>†</sup> Ultérieurement (Cf. Chapitre VIII), nous avons retrouvé aux fréquences prévues les branches  $P_{Q_5}$ ,  $P_{Q_6}$  et  $P_{Q_7}$  (voir Figure 14c).

sont consignées dans les tableaux VI à XII . La figure 12 montre l'ensemble de cette bande, enregistrée en vitesse rapide.

A l'aide d'une méthode de moindres carrés, nous avons alors calculé, sur l'ordinateur UNIVAC 1107, les paramètres des deux bandes en résonance : l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées pour les fréquences des raies n'est pas très bon si l'on ne fait intervenir que cette résonance de Fermi. Or, comme nous l'avons signalé plus haut, une résonance de Coriolis est possible entre  $\nu_4$  et l'une quelconque des deux bandes envisagées pour  $\nu_x$  : elle est due aux termes de la forme  $r^4 P_z$  de l'hamiltonien. Cette résonance de Coriolis accompagne automatiquement la résonance de Fermi dans les molécules de type  $C_{3v}$  lorsque les niveaux en résonance sont de type E. L'élément de couplage correspondant, diagonal en k, est ici de la forme

$$W_K \cdot \Delta K (K + \Delta K)$$

Les fréquences observées seront encore représentées par la formule (2-20), dans laquelle on remplace W par W' avec :

$$W' = W + W_K \Delta K (K + \Delta K)$$

Nous avons refait un calcul de moindres carrés avec cette correction. Pour cela nous avons fixé les paramètres  $B''$ ,  $D_J''$ ,  $D_{JK}''$  aux valeurs fournies par les micro-ondes<sup>(32),(33)</sup> et nous avons pris comme formule pour les fréquences non perturbées l'expression (2-14) donnée au § VI-7.

FREQUENCES(en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+$  (J)

| J  | $R_{R_1}^+$ |          |         | $R_{R_2}^+$ |          |         | $R_{R_3}^+$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 1  | (3057.377)  | 3057.500 | -.123   |             |          |         |             |          |         |
| 2  | 3058.344    | 3058.372 | -.028   | 3066.430    | 3066.420 | .010    |             |          |         |
| 3  | 3059.256    | 3059.240 | .016    | 3067.296    | 3067.291 | .005    | 3075.472    | 3075.463 | .009    |
| 4  | 3060.146    | 3060.104 | .042    | 3068.208    | 3068.158 | .050    | 3076.341    | 3076.333 | .008    |
| 5  | 3060.885    | 3060.962 | -.077   | 3069.023    | 3069.022 | .001    | 3077.204    | 3077.200 | .004    |
| 6  | 3061.787    | 3061.817 | -.030   | 3069.922    | 3069.881 | .041    | 3078.070    | 3078.064 | .006    |
| 7  | 3062.631    | 3062.667 | -.036   | 3070.749    | 3070.737 | .012    | 3078.940    | 3078.924 | .016    |
| 8  | 3063.506    | 3063.513 | -.007   | 3071.599    | 3071.590 | .009    |             | 3079.782 |         |
| 9  |             | 3064.354 |         | 3072.439    | 3072.439 | -.000   | 3080.684    | 3080.636 | .048    |
| 10 | 3065.202    | 3065.192 | .010    | 3073.292    | 3073.285 | .007    | 3081.491    | 3081.489 | .002    |
| 11 | 3066.001    | 3066.027 | -.026   | 3074.151    | 3074.129 | .022    | 3082.334    | 3082.338 | -.004   |
| 12 | 3066.838    | 3066.857 | -.019   | 3074.981    | 3074.969 | .012    | 3083.195    | 3083.185 | .010    |
| 13 | 3067.695    | 3067.685 | .010    | 3075.825    | 3075.807 | .018    |             | 3084.030 |         |
| 14 | 3068.493    | 3068.509 | -.016   | 3076.666    | 3076.642 | .024    | 3084.926    | 3084.873 | .053    |
| 15 | 3069.366    | 3069.331 | .035    | 3077.499    | 3077.475 | .024    | 3085.725    | 3085.714 | .011    |
| 16 | 3070.145    | 3070.151 | -.006   | 3078.288    | 3078.306 | -.018   | 3086.548    | 3086.554 | -.006   |
| 17 |             | 3070.968 |         | 3079.142    | 3079.136 | .006    | 3087.394    | 3087.392 | .002    |
| 18 |             | 3071.783 |         | 3079.926    | 3079.964 | -.038   |             | 3088.228 |         |
| 19 | 3072.598    | 3072.596 | .002    | 3080.788    | 3080.791 | -.003   | 3089.071    | 3089.064 | .007    |
| 20 | 3073.424    | 3073.408 | .016    | (3081.593)  | 3081.616 | -.023   | 3089.910    | 3089.898 | .012    |
| 21 |             | 3074.220 |         | 3082.422    | 3082.441 | -.019   | 3090.747    | 3090.732 | .015    |
| 22 | 3074.976    | 3075.030 | -.054   | 3083.299    | 3083.265 | .034    | 3091.543    | 3091.565 | -.022   |
| 23 | 3075.815    | 3075.840 | -.025   |             | 3084.089 |         | 3092.395    | 3092.398 | -.003   |
| 24 | 3076.646    | 3076.650 | -.004   | 3084.899    | 3084.913 | -.014   | 3093.264    | 3093.230 | .034    |
| 25 | 3077.481    | 3077.459 | .022    | 3085.725    | 3085.736 | -.011   | 3094.057    | 3094.063 | -.006   |
| 26 | 3078.284    | 3078.269 | .015    | 3086.589    | 3086.560 | .029    | 3094.871    | 3094.895 | -.024   |
| 27 | 3079.093    | 3079.080 | .013    | 3087.381    | 3087.384 | -.003   | 3095.701    | 3095.728 | -.027   |
| 28 | 3079.910    | 3079.892 | .018    |             | 3088.209 |         | 3096.533    | 3096.560 | -.027   |
| 29 | 3080.651    | 3080.704 | -.053   | 3089.069    | 3089.034 | .035    | 3097.371    | 3097.394 | -.023   |
| 30 | 3081.482    | 3081.518 | -.036   |             |          |         | 3098.218    | 3098.227 | -.009   |
| 31 | 3082.319    | 3082.332 | -.013   |             |          |         | 3099.061    | 3099.061 | -.000   |
| 32 | 3083.180    | 3083.149 | .031    |             |          |         | 3099.897    | 3099.896 | .001    |
| 33 |             |          |         |             |          |         | 3100.738    | 3100.731 | .007    |
| 34 |             |          |         |             |          |         | 3101.570    | 3101.567 | .003    |
| 35 |             |          |         |             |          |         | 3102.411    | 3102.404 | .007    |

FREQUENCES(en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+$  (J)

| J  | $R_{R_4}^+$ |          |         | $R_{R_5}^+$ |          |         | $R_{R_6}^+$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 4  | 3084.584    | 3084.576 | .008    |             |          |         |             |          |         |
| 5  | 3085.434    | 3085.445 | -.011   | 3093.721    | 3093.719 | .002    |             |          |         |
| 6  | 3086.313    | 3086.311 | .002    | 3094.582    | 3094.587 | -.005   | 3102.834    | 3102.867 | -.033   |
| 7  | 3087.195    | 3087.175 | .020    | 3095.449    | 3095.452 | -.003   | 3103.710    | 3103.732 | -.022   |
| 8  |             | 3088.036 |         | 3096.293    | 3096.315 | -.022   | 3104.586    | 3104.596 | -.010   |
| 9  | 3088.902    | 3088.894 | .008    | 3097.159    | 3097.175 | -.016   | 3105.441    | 3105.457 | -.016   |
| 10 | 3089.745    | 3089.750 | -.005   | 3098.027    | 3098.034 | -.007   | 3106.301    | 3106.317 | -.016   |
| 11 | 3090.596    | 3090.604 | -.008   | 3098.885    | 3098.890 | -.005   | 3107.148    | 3107.174 | -.026   |
| 12 | 3091.446    | 3091.455 | -.009   | 3099.743    | 3099.744 | -.000   | 3108.003    | 3108.029 | -.026   |
| 13 | 3092.299    | 3092.305 | -.006   | 3100.600    | 3100.596 | .004    | 3108.873    | 3108.882 | -.009   |
| 14 | 3093.156    | 3093.153 | .003    | 3101.426    | 3101.447 | -.021   | 3109.741    | 3109.734 | .007    |
| 15 | 3094.034    | 3093.999 | .035    | 3102.291    | 3102.296 | -.005   | 3110.590    | 3110.584 | .006    |
| 16 | 3094.862    | 3094.843 | .019    | 3103.161    | 3103.143 | .018    | 3111.436    | 3111.433 | .003    |
| 17 | 3095.692    | 3095.687 | .005    | 3104.025    | 3103.989 | .036    | 3112.274    | 3112.280 | -.006   |
| 18 | 3096.519    | 3096.529 | -.010   | 3104.844    | 3104.834 | .010    | 3113.104    | 3113.126 | -.022   |
| 19 | 3097.374    | 3097.370 | .004    | 3105.704    | 3105.678 | .026    | 3113.967    | 3113.971 | -.004   |
| 20 | 3098.217    | 3098.210 | .007    | 3106.556    | 3106.521 | .035    | 3114.805    | 3114.815 | -.010   |
| 21 | 3099.062    | 3099.049 | .013    | 3107.356    | 3107.363 | -.007   | 3115.661    | 3115.659 | .003    |
| 22 | 3099.897    | 3099.887 | .010    | 3108.203    | 3108.205 | -.002   | 3116.510    | 3116.501 | .009    |
| 23 | 3100.739    | 3100.726 | .013    | 3109.054    | 3109.046 | .008    | 3117.343    | 3117.343 | .000    |
| 24 | 3101.570    | 3101.563 | .007    | 3109.891    | 3109.886 | .005    | 3118.182    | 3118.184 | -.002   |
| 25 | 3102.412    | 3102.401 | .011    | 3110.745    | 3110.726 | .019    | (3118.989)  | 3119.025 | -.036   |
| 26 | (3103.161)  | 3103.238 | -.077   | 3111.594    | 3111.566 | .028    | 3119.909    | 3119.865 | .044    |
| 27 |             |          |         | 3112.418    | 3112.406 | .012    | 3120.736    | 3120.706 | .030    |
| 28 |             |          |         | 3113.266    | 3113.246 | .020    | 3121.569    | 3121.546 | .023    |
| 29 |             |          |         | 3114.093    | 3114.085 | .008    | (3122.389)  | 3122.386 | .003    |
| 30 |             |          |         | 3114.949    | 3114.925 | .024    | 3123.210    | 3123.226 | -.016   |
| 31 |             |          |         |             | 3115.765 |         | 3124.065    | 3124.065 | -.000   |
| 32 |             |          |         | 3116.649    | 3116.604 | .045    | 3124.919    | 3124.905 | .014    |
| 33 |             |          |         | 3117.490    | 3117.445 | .045    | 3125.766    | 3125.745 | .021    |
| 34 |             |          |         |             |          |         | 3126.612    | 3126.585 | .027    |
| 35 |             |          |         |             |          |         | 3127.445    | 3127.425 | .020    |
| 36 |             |          |         |             |          |         | 3128.251    | 3128.265 | -.014   |
| 37 |             |          |         |             |          |         | 3129.087    | 3129.106 | -.019   |
| 38 |             |          |         |             |          |         | 3129.919    | 3129.946 | -.027   |
| 39 |             |          |         |             |          |         | 3130.772    | 3130.787 | -.015   |
| 40 |             |          |         |             |          |         | 3131.602    | 3131.627 | -.025   |

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+$  (J)

| J  | $R_{R_7}^+$ |          |         | $R_{R_8}^+$ |          |         | $R_{R_9}^+$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 7  | 3112.008    | 3112.001 | .007    |             |          |         |             |          |         |
| 8  | 3112.845    | 3112.865 | -.020   | 3121.116    | 3121.114 | .002    |             |          |         |
| 9  | 3113.725    | 3113.726 | -.000   | 3121.981    | 3121.975 | .006    | 3130.205    | 3130.203 | .002    |
| 10 | 3114.583    | 3114.585 | -.002   | 3122.811    | 3122.832 | -.021   | 3131.072    | 3131.059 | .013    |
| 11 | 3115.442    | 3115.442 | .000    | 3123.668    | 3123.688 | -.020   | 3131.921    | 3131.912 | .009    |
| 12 | 3116.308    | 3116.297 | .011    | 3124.553    | 3124.542 | .011    | 3132.788    | 3132.764 | .024    |
| 13 | 3117.149    | 3117.150 | -.001   | 3125.423    | 3125.394 | .029    | 3133.616    | 3133.613 | .003    |
| 14 | 3118.024    | 3118.002 | .022    | 3126.258    | 3126.244 | .014    | 3134.454    | 3134.461 | -.007   |
| 15 | 3118.885    | 3118.852 | .033    | 3127.108    | 3127.092 | .016    |             | 3135.306 |         |
| 16 | 3119.704    | 3119.700 | .004    | 3127.964    | 3127.939 | .025    | 3136.125    | 3136.150 | -.025   |
| 17 | 3120.560    | 3120.547 | .013    | 3128.789    | 3128.785 | .004    | 3136.956    | 3136.992 | -.036   |
| 18 | 3121.411    | 3121.393 | .018    | 3129.645    | 3129.629 | .016    | 3137.782    | 3137.833 | -.051   |
| 19 |             | 3122.237 |         | 3130.501    | 3130.471 | .030    | 3138.637    | 3138.673 | -.036   |
| 20 | 3123.087    | 3123.081 | .006    | 3131.343    | 3131.313 | .030    | 3139.461    | 3139.511 | -.050   |
| 21 | 3123.901    | 3123.924 | -.023   | 3132.180    | 3132.154 | .026    | (3140.315)  | 3140.349 | -.034   |
| 22 | 3124.755    | 3124.766 | -.011   | 3133.011    | 3132.994 | .017    | (3141.138)  | 3141.185 | -.047   |
| 23 | 3125.625    | 3125.607 | .018    | 3133.835    | 3133.833 | .002    | (3141.959)  | 3142.021 | -.062   |
| 24 | 3126.472    | 3126.447 | .025    | 3134.695    | 3134.671 | .024    | (3142.785)  | 3142.855 | -.070   |
| 25 | 3127.294    | 3127.287 | .007    | 3135.522    | 3135.509 | .013    | (3143.604)  | 3143.690 | -.086   |
| 26 | 3128.134    | 3128.127 | .007    | 3136.378    | 3136.347 | .031    | (3144.421)  | 3144.523 | -.102   |
| 27 | 3128.972    | 3128.966 | .006    | 3137.214    | 3137.184 | .030    | (3145.219)  | 3145.357 | -.138   |
| 28 | 3129.805    | 3129.805 | -.000   | 3138.085    | 3138.020 | .065    | (3146.051)  | 3146.190 | -.139   |
| 29 | 3130.642    | 3130.644 | -.002   | 3138.885    | 3138.857 | .028    |             | 3147.022 |         |
| 30 | 3131.490    | 3131.483 | .007    | 3139.698    | 3139.693 | .005    |             | 3147.855 |         |
| 31 | 3132.322    | 3132.322 | .000    | 3140.527    | 3140.529 | -.002   | (3148.471)  | 3148.687 | -.216   |
| 32 | 3133.152    | 3133.160 | -.008   | 3141.371    | 3141.365 | .006    | (3149.251)  | 3149.519 | -.268   |
| 33 | 3133.986    | 3133.998 | -.012   | 3142.207    | 3142.201 | .006    | (3150.045)  | 3150.351 | -.306   |
| 34 | 3134.808    | 3134.837 | -.029   | 3143.056    | 3143.037 | .019    | (3150.811)  | 3151.183 | -.372   |
| 35 |             |          |         |             |          |         | (3151.560)  | 3152.015 | -.455   |
| 36 |             |          |         |             |          |         | (3152.359)  | 3152.847 | -.488   |
| 37 |             |          |         |             |          |         | (3153.078)  | 3153.679 | -.601   |
| 38 |             |          |         |             |          |         | (3153.785)  | 3154.511 | -.726   |
| 39 |             |          |         |             |          |         | (3154.526)  | 3155.343 | -.817   |
| 40 |             |          |         |             |          |         | (3155.139)  | 3156.175 | -1.036  |

TABLEAU IX

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+(J)$ 

| J  | $R_{R_{10}}^+$ |          |         | $R_{R_{11}}^+$ |          |         | $R_{R_{12}}^+$ |          |         |
|----|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|
|    | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL |
| 10 | 3139.256       | 3139.271 | -.015   |                |          |         |                |          |         |
| 11 | 3140.093       | 3140.121 | -.028   | 3148.341       | 3148.328 | .013    |                |          |         |
| 12 | 3140.939       | 3140.968 | -.029   | 3149.212       | 3149.170 | .042    | 3157.382       | 3157.393 | -.011   |
| 13 | 3141.769       | 3141.814 | -.045   | 3150.045       | 3150.010 | .035    | 3158.224       | 3158.225 | -.001   |
| 14 | 3142.593       | 3142.657 | -.064   | 3150.912       | 3150.847 | .065    | 3159.063       | 3159.054 | .009    |
| 15 | 3143.422       | 3143.498 | -.076   | 3151.764       | 3151.682 | .082    | 3159.880       | 3159.881 | -.001   |
| 16 | 3144.239       | 3144.338 | -.099   | (3152.614)     | 3152.515 | .099    | 3160.721       | 3160.705 | .016    |
| 17 | 3145.052       | 3145.175 | -.123   | (3153.455)     | 3153.346 | .109    | 3161.551       | 3161.527 | .024    |
| 18 | 3145.860       | 3146.012 | -.152   | (3154.305)     | 3154.176 | .129    |                |          |         |
| 19 | (3146.657)     | 3146.846 | -.189   | (3155.139)     | 3155.003 | .136    |                |          |         |
| 20 | (3147.458)     | 3147.680 | -.222   | (3155.987)     | 3155.829 | .158    |                |          |         |
| 21 | (3148.218)     | 3148.512 | -.294   | (3156.860)     | 3156.654 | .206    |                |          |         |
| 22 | (3148.973)     | 3149.343 | -.370   | (3157.730)     | 3157.478 | .252    |                |          |         |
| 23 | (3149.719)     | 3150.173 | -.454   | (3158.566)     | 3158.301 | .265    |                |          |         |
| 24 | (3150.441)     | 3151.003 | -.562   | (3159.344)     | 3159.123 | .221    |                |          |         |
| 25 | (3151.215)     | 3151.832 | -.617   | (3160.195)     | 3159.944 | .251    |                |          |         |
| 26 | (3151.835)     | 3152.660 | -.825   | (3161.101)     | 3160.765 | .336    |                |          |         |
| 27 | (3152.614)     | 3153.488 | -.874   | (3161.898)     | 3161.585 | .313    |                |          |         |
| 28 | (3153.263)     | 3154.315 | -1.052  |                |          |         |                |          |         |
| 29 | (3153.950)     | 3155.143 | -1.193  |                |          |         |                |          |         |
| 30 | (3154.626)     | 3155.970 | -1.344  |                |          |         |                |          |         |
| 31 | (3155.481)     | 3156.796 | -1.315  |                |          |         |                |          |         |
| 32 | (3155.987)     | 3157.623 | -1.636  |                |          |         |                |          |         |
| 33 | (3156.724)     | 3158.450 | -1.726  |                |          |         |                |          |         |
| 34 | (3157.382)     | 3159.277 | -1.895  |                |          |         |                |          |         |

NB. LES FREQUENCES NON UTILISEES DANS LES CALCULS SONT ENTRE PARENTHESES

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+$  (J)

| J  | $R_{R_7}^+$ |          |         | $R_{R_8}^+$ |          |         | $R_{R_9}^+$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 7  | 3112.008    | 3112.001 | .007    |             |          |         |             |          |         |
| 8  | 3112.845    | 3112.865 | -.020   | 3121.116    | 3121.114 | .002    |             |          |         |
| 9  | 3113.725    | 3113.726 | -.000   | 3121.981    | 3121.975 | .006    | 3130.205    | 3130.203 | .002    |
| 10 | 3114.583    | 3114.585 | -.002   | 3122.811    | 3122.832 | -.021   | 3131.072    | 3131.059 | .013    |
| 11 | 3115.442    | 3115.442 | .000    | 3123.668    | 3123.688 | -.020   | 3131.921    | 3131.912 | .009    |
| 12 | 3116.308    | 3116.297 | .011    | 3124.553    | 3124.542 | .011    | 3132.788    | 3132.764 | .024    |
| 13 | 3117.149    | 3117.150 | -.001   | 3125.423    | 3125.394 | .029    | 3133.616    | 3133.613 | .003    |
| 14 | 3118.024    | 3118.002 | .022    | 3126.258    | 3126.244 | .014    | 3134.454    | 3134.461 | -.007   |
| 15 | 3118.885    | 3118.852 | .033    | 3127.108    | 3127.092 | .016    |             | 3135.306 |         |
| 16 | 3119.704    | 3119.700 | .004    | 3127.964    | 3127.939 | .025    | 3136.125    | 3136.150 | -.025   |
| 17 | 3120.560    | 3120.547 | .013    | 3128.789    | 3128.785 | .004    | 3136.956    | 3136.992 | -.036   |
| 18 | 3121.411    | 3121.393 | .018    | 3129.645    | 3129.629 | .016    | 3137.782    | 3137.833 | -.051   |
| 19 |             | 3122.237 |         | 3130.501    | 3130.471 | .030    | 3138.637    | 3138.673 | -.036   |
| 20 | 3123.087    | 3123.081 | .006    | 3131.343    | 3131.313 | .030    | 3139.461    | 3139.511 | -.050   |
| 21 | 3123.901    | 3123.924 | -.023   | 3132.180    | 3132.154 | .026    | (3140.315)  | 3140.349 | -.034   |
| 22 | 3124.755    | 3124.766 | -.011   | 3133.011    | 3132.994 | .017    | (3141.138)  | 3141.185 | -.047   |
| 23 | 3125.625    | 3125.607 | .018    | 3133.835    | 3133.833 | .002    | (3141.959)  | 3142.021 | -.062   |
| 24 | 3126.472    | 3126.447 | .025    | 3134.695    | 3134.671 | .024    | (3142.785)  | 3142.855 | -.070   |
| 25 | 3127.294    | 3127.287 | .007    | 3135.522    | 3135.509 | .013    | (3143.604)  | 3143.690 | -.086   |
| 26 | 3128.134    | 3128.127 | .007    | 3136.378    | 3136.347 | .031    | (3144.421)  | 3144.523 | -.102   |
| 27 | 3128.972    | 3128.966 | .006    | 3137.214    | 3137.184 | .030    | (3145.219)  | 3145.357 | -.138   |
| 28 | 3129.805    | 3129.805 | -.000   | 3138.085    | 3138.020 | .065    | (3146.051)  | 3146.190 | -.139   |
| 29 | 3130.642    | 3130.644 | -.002   | 3138.885    | 3138.857 | .028    |             | 3147.022 |         |
| 30 | 3131.490    | 3131.483 | .007    | 3139.698    | 3139.693 | .005    |             | 3147.855 |         |
| 31 | 3132.322    | 3132.322 | .000    | 3140.527    | 3140.529 | -.002   | (3148.471)  | 3148.687 | -.216   |
| 32 | 3133.152    | 3133.160 | -.008   | 3141.371    | 3141.365 | .006    | (3149.251)  | 3149.519 | -.268   |
| 33 | 3133.986    | 3133.998 | -.012   | 3142.207    | 3142.201 | .006    | (3150.045)  | 3150.351 | -.306   |
| 34 | 3134.808    | 3134.837 | -.029   | 3143.056    | 3143.037 | .019    | (3150.811)  | 3151.183 | -.372   |
| 35 |             |          |         |             |          |         | (3151.560)  | 3152.015 | -.455   |
| 36 |             |          |         |             |          |         | (3152.359)  | 3152.847 | -.488   |
| 37 |             |          |         |             |          |         | (3153.078)  | 3153.679 | -.601   |
| 38 |             |          |         |             |          |         | (3153.785)  | 3154.511 | -.726   |
| 39 |             |          |         |             |          |         | (3154.526)  | 3155.343 | -.817   |
| 40 |             |          |         |             |          |         | (3155.139)  | 3156.175 | -1.036  |

TABLEAU IX

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_K}^+(J)$ 

| J  | $R_{R_{10}}^+$ |          |         | $R_{R_{11}}^+$ |          |         | $R_{R_{12}}^+$ |          |         |
|----|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|
|    | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE        | CALCULE  | OBS-CAL |
| 10 | 3139.256       | 3139.271 | -.015   |                |          |         |                |          |         |
| 11 | 3140.093       | 3140.121 | -.028   | 3148.341       | 3148.328 | .013    |                |          |         |
| 12 | 3140.939       | 3140.968 | -.029   | 3149.212       | 3149.170 | .042    | 3157.382       | 3157.393 | -.011   |
| 13 | 3141.769       | 3141.814 | -.045   | 3150.045       | 3150.010 | .035    | 3158.224       | 3158.225 | -.001   |
| 14 | 3142.593       | 3142.657 | -.064   | 3150.912       | 3150.847 | .065    | 3159.063       | 3159.054 | .009    |
| 15 | 3143.422       | 3143.498 | -.076   | 3151.764       | 3151.682 | .082    | 3159.880       | 3159.881 | -.001   |
| 16 | 3144.239       | 3144.338 | -.099   | (3152.614)     | 3152.515 | .099    | 3160.721       | 3160.705 | .016    |
| 17 | 3145.052       | 3145.175 | -.123   | (3153.455)     | 3153.346 | .109    | 3161.551       | 3161.527 | .024    |
| 18 | 3145.860       | 3146.012 | -.152   | (3154.305)     | 3154.176 | .129    |                |          |         |
| 19 | (3146.657)     | 3146.846 | -.189   | (3155.139)     | 3155.003 | .136    |                |          |         |
| 20 | (3147.458)     | 3147.680 | -.222   | (3155.987)     | 3155.829 | .158    |                |          |         |
| 21 | (3148.218)     | 3148.512 | -.294   | (3156.860)     | 3156.654 | .206    |                |          |         |
| 22 | (3148.973)     | 3149.343 | -.370   | (3157.730)     | 3157.478 | .252    |                |          |         |
| 23 | (3149.719)     | 3150.173 | -.454   | (3158.566)     | 3158.301 | .265    |                |          |         |
| 24 | (3150.441)     | 3151.003 | -.562   | (3159.344)     | 3159.123 | .221    |                |          |         |
| 25 | (3151.215)     | 3151.832 | -.617   | (3160.195)     | 3159.944 | .251    |                |          |         |
| 26 | (3151.835)     | 3152.660 | -.825   | (3161.101)     | 3160.765 | .336    |                |          |         |
| 27 | (3152.614)     | 3153.488 | -.874   | (3161.898)     | 3161.585 | .313    |                |          |         |
| 28 | (3153.263)     | 3154.315 | -1.052  |                |          |         |                |          |         |
| 29 | (3153.950)     | 3155.143 | -1.193  |                |          |         |                |          |         |
| 30 | (3154.626)     | 3155.970 | -1.344  |                |          |         |                |          |         |
| 31 | (3155.481)     | 3156.796 | -1.315  |                |          |         |                |          |         |
| 32 | (3155.987)     | 3157.623 | -1.636  |                |          |         |                |          |         |
| 33 | (3156.724)     | 3158.450 | -1.726  |                |          |         |                |          |         |
| 34 | (3157.382)     | 3159.277 | -1.895  |                |          |         |                |          |         |

NB. LES FREQUENCES NON UTILISEES DANS LES CALCULS SONT ENTRE PARENTHESES

TABLEAU X

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{K_K}^-(J)$ 

| J  | $R_{R_3}^-$ |          |         | $R_{P_6}^-$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 3  | 3067.950    | 3067.942 | .008    |             |          |         |
| 4  | 3068.811    | 3068.799 | .012    |             |          |         |
| 5  | 3069.661    | 3069.649 | .012    |             |          |         |
| 6  | 3070.486    | 3070.494 | -.008   |             |          |         |
| 7  |             | 3071.332 |         | 3095.363    | 3095.326 | .037    |
| 8  | 3072.152    | 3072.163 | -.011   | 3096.139    | 3096.149 | -.010   |
| 9  | 3073.051    | 3072.988 | .063    | 3096.963    | 3096.964 | -.001   |
| 10 | 3073.806    | 3073.806 | -.000   | 3097.759    | 3097.772 | -.013   |
| 11 | 3074.628    | 3074.617 | .011    | 3098.558    | 3098.572 | -.014   |
| 12 |             | 3075.421 |         | 3099.390    | 3099.364 | .026    |
| 13 | 3076.205    | 3076.217 | -.012   | 3100.107    | 3100.147 | -.040   |
| 14 | 3076.999    | 3077.006 | -.007   | 3100.927    | 3100.923 | .004    |
| 15 |             | 3077.786 |         | 3101.740    | 3101.691 | .049    |
| 16 | 3078.610    | 3078.559 | .051    | 3102.412    | 3102.450 |         |
| 17 |             | 3079.324 |         |             | 3103.200 |         |
| 18 |             | 3080.080 |         |             | 3103.941 |         |
| 19 | 3080.795    | 3080.827 | -.032   |             | 3104.674 |         |
| 20 |             |          |         |             | 3105.397 |         |
| 21 |             |          |         | 3106.083    | 3106.112 | -.029   |

NB. LES FREQUENCES NON UTILISEES DANS LES CALCULS SONT ENTRE PARENTHESES

TABLEAU XI

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES TRANSITIONS  $\Delta J = -1$ 

|    | $R_{P_3}^+$ |          |         | $P_{P_1}^-$ |          |         | $P_{P_3}^-$ |          |         |
|----|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|    | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL | OBSERVE     | CALCULE  | OBS-CAL |
| 3  |             |          |         |             |          |         | 3012.934    | 3012.962 | -.028   |
| 4  |             |          |         |             |          |         | 3012.035    | 3012.073 | -.038   |
| 5  | 3067.495    | 3067.483 | .012    |             |          |         | 3011.156    | 3011.183 | -.027   |
| 6  | 3066.591    | 3066.580 | .011    | 3027.043    | 3027.044 | -.001   | 3010.269    | 3010.291 | -.022   |
| 7  | 3065.682    | 3065.674 | .008    | 3026.125    | 3026.143 | -.018   | 3009.410    | 3009.399 | .011    |
| 8  | 3064.782    | 3064.765 | .017    | 3025.285    | 3025.239 | .046    | 3008.525    | 3008.506 | .019    |
| 9  | 3063.860    | 3063.853 | .007    | 3024.300    | 3024.333 | -.033   | 3007.614    | 3007.613 | .001    |
| 10 | 3062.939    | 3062.938 | .000    | 3023.418    | 3023.423 | -.005   |             | 3006.718 |         |
| 11 | 3062.037    | 3062.021 | .016    | 3022.469    | 3022.511 | -.042   | 3005.837    | 3005.821 | .016    |
| 12 | 3061.079    | 3061.102 | -.023   | 3021.571    | 3021.595 | -.024   | 3004.953    | 3004.924 | .029    |
| 13 | 3060.147    | 3060.180 | -.033   | 3020.663    | 3020.677 | -.014   | 3004.094    | 3004.026 | .068    |
| 14 | 3059.253    | 3059.256 | -.003   | 3019.753    | 3019.755 | -.002   | 3003.187    | 3003.126 | .061    |
| 15 | 3058.333    | 3058.331 | .002    | 3018.823    | 3018.829 | -.006   | 3002.294    | 3002.225 | .069    |
| 16 | 3057.377    | 3057.403 | -.026   |             | 3017.900 |         | 3001.282    | 3001.323 | -.041   |
| 17 |             | 3056.475 |         |             | 3016.967 |         | 3000.390    | 3000.419 | -.029   |
| 18 | 3055.554    | 3055.545 | .009    |             | 3016.029 |         | 2999.500    | 2999.513 | -.013   |
| 19 | 3054.629    | 3054.614 | .015    |             | 3015.086 |         | 2998.574    | 2998.605 | -.031   |
| 20 | 3053.691    | 3053.682 | .009    | 3014.142    | 3014.139 | .003    | 2997.650    | 2997.695 | -.046   |
| 21 | 3052.730    | 3052.750 | -.020   | 3013.152    | 3013.186 | -.028   | 2996.762    | 2996.783 | -.021   |
| 22 | 3051.777    | 3051.818 | -.041   |             | 3012.227 |         | 2995.885    | 2995.869 | .016    |
| 23 | 3050.879    | 3050.885 | -.006   | 3011.278    | 3011.263 | .015    | 2994.990    | 2994.952 | .038    |
| 24 | 3049.947    | 3049.953 | -.006   |             | 3010.291 |         | 2994.089    | 2994.031 | .058    |
| 25 | 3049.023    | 3049.020 | .003    | 3009.309    | 3009.313 | -.004   | 2993.192    | 2993.108 | .084    |
| 26 | 3048.095    | 3048.088 | .007    |             | 3008.327 |         | (2992.307)  | 2992.180 | .127    |
| 27 |             | 3047.157 |         | 3007.333    | 3007.333 | -.000   |             |          |         |
| 28 | 3046.196    | 3046.227 | -.031   | 3006.322    | 3006.331 | -.009   |             |          |         |
| 29 |             | 3045.297 |         | 3005.359    | 3005.320 | .039    |             |          |         |
| 30 | 3044.323    | 3044.369 | -.046   |             |          |         |             |          |         |
| 31 | 3043.449    | 3043.442 | .007    |             |          |         |             |          |         |
| 32 |             | 3042.516 |         |             |          |         |             |          |         |
| 33 | 3041.593    | 3041.591 | .002    |             |          |         |             |          |         |
| 34 | 3040.653    | 3040.668 | -.015   |             |          |         |             |          |         |

NB. LES FREQUENCES NON UTILISEES DANS LES CALCULS SONT ENTRE PARENTHESES

TABLEAU XII

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES  $R_{R_0}(J)$ 

| $R_{R_0}^+$ |          |                   |                    | $R_{R_0}^-$ |                   |                    |
|-------------|----------|-------------------|--------------------|-------------|-------------------|--------------------|
| J           | OBSERVE  | OBS-CAL. I<br>(a) | OBS-CAL. II<br>(b) | OBSERVE     | OBS-CAL. I<br>(a) | OBS-CAL. II<br>(b) |
| 0           |          |                   |                    | 3041.365    | - 0.075           | - 0.075            |
| 1           | 3049.602 | - 0.037           | - 0.036            | 3042.245    | - 0.075           | - 0.075            |
| 2           | 3050.492 | - 0.017           | - 0.015            | 3043.150    | - 0.047           | - 0.046            |
| 3           | 3051.328 | - 0.045           | - 0.042            | 3044.019    | - 0.051           | - 0.049            |
| 4           | 3052.222 | - 0.010           | - 0.006            | 3044.919    | - 0.020           | - 0.018            |
| 5           | 3053.074 | - 0.011           | - 0.006            | 3045.804    | - 0.001           | + 0.003            |
| 6           | 3053.927 | - 0.006           | + 0.001            | 3046.645    | - 0.022           | - 0.017            |
| 7           | 3054.754 | - 0.024           | - 0.012            | 3047.511    | - 0.014           | - 0.007            |
| 8           |          |                   |                    | 3048.362    | - 0.017           | - 0.008            |
| 9           |          |                   |                    | 3049.192    | - 0.036           | - 0.026            |
| 10          | 3057.197 | - 0.077           | - 0.060            | 3050.056    | - 0.017           | - 0.004            |
| 11          | 3058.062 | - 0.035           | - 0.015            | 3050.878    | - 0.036           | - 0.020            |
| 12          | 3058.856 | - 0.058           | - 0.035            | 3051.742    | - 0.009           | + 0.012            |
| 13          | 3059.651 | - 0.080           | - 0.053            | 3052.542    | - 0.037           | - 0.015            |
| 14          | 3060.456 | - 0.086           | - 0.056            | 3053.375    | - 0.029           | - 0.003            |
| 15          | 3061.255 | - 0.094           | - 0.060            | 3054.167    | - 0.056           | - 0.026            |
| 16          | 3062.063 | - 0.090           | - 0.053            | 3054.984    | - 0.051           | - 0.017            |
| 17          | 3062.822 | - 0.131           | - 0.091            | 3055.720    | - 0.121           | - 0.082            |
| 18          | 3063.644 | - 0.107           | - 0.063            |             |                   |                    |
| 19          |          |                   |                    | 3057.372    | - 0.061           | - 0.010            |
| 20          | 3065.202 | - 0.138           | - 0.088            |             |                   |                    |
| 21          | 3066.000 | - 0.132           | - 0.079            |             |                   |                    |
| 22          | 3066.757 | - 0.166           | - 0.109            | 3059.649    | - 0.114           | - 0.042            |
| 23          | 3067.553 | - 0.160           | - 0.100            | 3060.446    | - 0.076           | + 0.004            |
| 24          | 3068.359 | - 0.143           | - 0.081            |             |                   |                    |
| 25          | 3069.161 | - 0.130           | - 0.065            |             |                   |                    |
| 26          | 3069.922 | - 0.159           | - 0.091            |             |                   |                    |
| 27          |          |                   |                    |             |                   |                    |
| 28          |          |                   |                    |             |                   |                    |
| 29          | 3072.277 | - 0.177           | - 0.144            |             |                   |                    |
| 30          | 3073.109 | - 0.139           | - 0.064            |             |                   |                    |

N.B. : a)- valeurs calculées à partir des constantes du Tableau XIII.

b)- valeurs calculées en tenant compte du dédoublement  $\lambda$  avec les constantes  $q$  de la référence (40) : on peut constater que les écarts "obs-cal." sont améliorés mais la correction semble encore insuffisante.

La formule de  $\nu_{Sb}$  (2-15) met en évidence le fait que les mesures infra-rouge sur des bandes perpendiculaires permettent de calculer les quantités :  $(\nu_0 + A' - 2(A\zeta))$  ;  $(A' - (A\zeta))$  ;  $(A' - A'')$ , mais ne permettent pas d'obtenir les valeurs individuelles de  $A''$ ,  $A'$ ,  $\nu_0$  ou  $(A\zeta)$  ; nous avons donc fixé un peu arbitrairement  $A''$  à une valeur qui semble raisonnable :  $A'' = 5,14 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, nous avons négligé la variation de  $D_K$  avec l'état vibrationnel.

Les valeurs des paramètres ainsi obtenues pour les deux bandes considérées sont indiquées dans le tableau XIII. L'accord entre les fréquences observées et calculées est généralement bon ; les tableaux VI à XII donnent ces fréquences observées et calculées et leurs différences ; l'écart quadratique moyen est de  $0,020 \text{ cm}^{-1}$ . On relève toutefois un léger désaccord dans les sous-bandes  $R_{R_0}(J)$  et  $R_{Q_0}(J)$ . MAKI et THIBAUT<sup>(40)</sup>, qui ont étudié  $\nu_4$  indépendamment de nous et simultanément, ont des résultats en bon accord avec les nôtres ; ils expliquent les légères perturbations des raies pour  $K = 0$  par un dédoublement  $\ell$ , ce qui semble être une interprétation satisfaisante. (Voir le tableau XII).

Au cours des différents essais de moindres carrés que nous avons effectués, un désaccord plus important s'est manifesté pour les raies  $R_{R_K}(J)$  de  $J$  élevé pour  $K$  valant 9, 10 ou 11 ; nous avons suivi la série  $R_{R_9}$  jusqu'à  $J = 39$  où l'écart théorie-expérience atteint  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ , dans la série  $R_{R_{10}}$ , il dépasse  $1,3 \text{ cm}^{-1}$  pour  $J = 30$ . De plus, nous avons

## TABLEAU XIII

## CONSTANTES MOLECULAIRES

|          | Niveau<br>Fondamental<br>$\text{cm}^{-1}$     | Niveau<br>$\nu_4 = 1$<br>$\text{cm}^{-1}$     | Niveau<br>perturbateur<br>$\text{cm}^{-1}$    | Eléments de<br>couplage<br>$\text{cm}^{-1}$ |
|----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\nu$    | -                                             | 3039,307<br>$\pm 9$                           | 3042,753<br>$\pm 19$                          | -                                           |
| B        | 0,443405 <sup>†</sup>                         | 0,44353<br>$\pm 1$                            | 0,43879<br>$\pm 2$                            | -                                           |
| A        | 5,14 <sup>†</sup>                             | 5,1140<br>$\pm 6$                             | 5,2189<br>$\pm 12$                            | -                                           |
| $A\zeta$ | -                                             | 0,3194<br>$\pm 14$                            | 1,216<br>$\pm 5$                              | -                                           |
| $D_j$    | $6,04 \cdot 10^{-7}$ <sup>†</sup>             | $6,04 \cdot 10^{-7}$ <sup>†</sup>             | $6,04 \cdot 10^{-7}$ <sup>†</sup>             | -                                           |
| $D_{JK}$ | $6,60 \cdot 10^{-6}$ <sup>†</sup>             | $6,60 \cdot 10^{-6}$ <sup>†</sup>             | $6,60 \cdot 10^{-6}$ <sup>†</sup>             | -                                           |
| $D_K$    | $1,20 \cdot 10^{-6}$ <sup>††</sup><br>$\pm 9$ | $1,20 \cdot 10^{-4}$ <sup>††</sup><br>$\pm 9$ | $1,20 \cdot 10^{-4}$ <sup>††</sup><br>$\pm 9$ | -                                           |
| W        | -                                             | -                                             | -                                             | 3,535<br>$\pm 7$                            |
| $W_K$    | -                                             | -                                             | -                                             | 0,020<br>$\pm 3$                            |

† Les valeurs ont été fixées.

†† On a supposé les trois  $D_K$  égaux

N.B. - Toutes les incertitudes sont des écarts quadratiques moyens.

FIGURE 12

SPECTRE CONDENSE DE LA BANDE  $\nu_4$  PERTURBEE PAR  $3\nu_6$

- dans la figure 12 a, vers  $3005 \text{ cm}^{-1}$  les raies de  $\nu_1$  se superposent à celles de  $\nu_4$
- les raies marquées d'un 0 sont renforcées par l'eau atmosphérique.

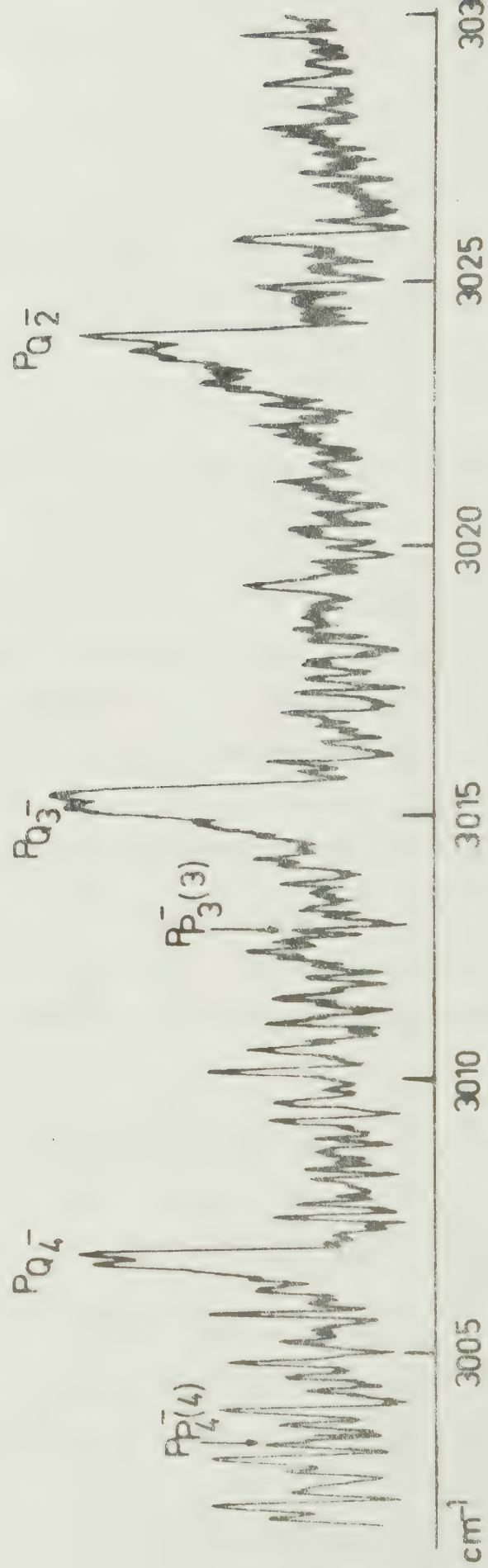


Fig. 12 a

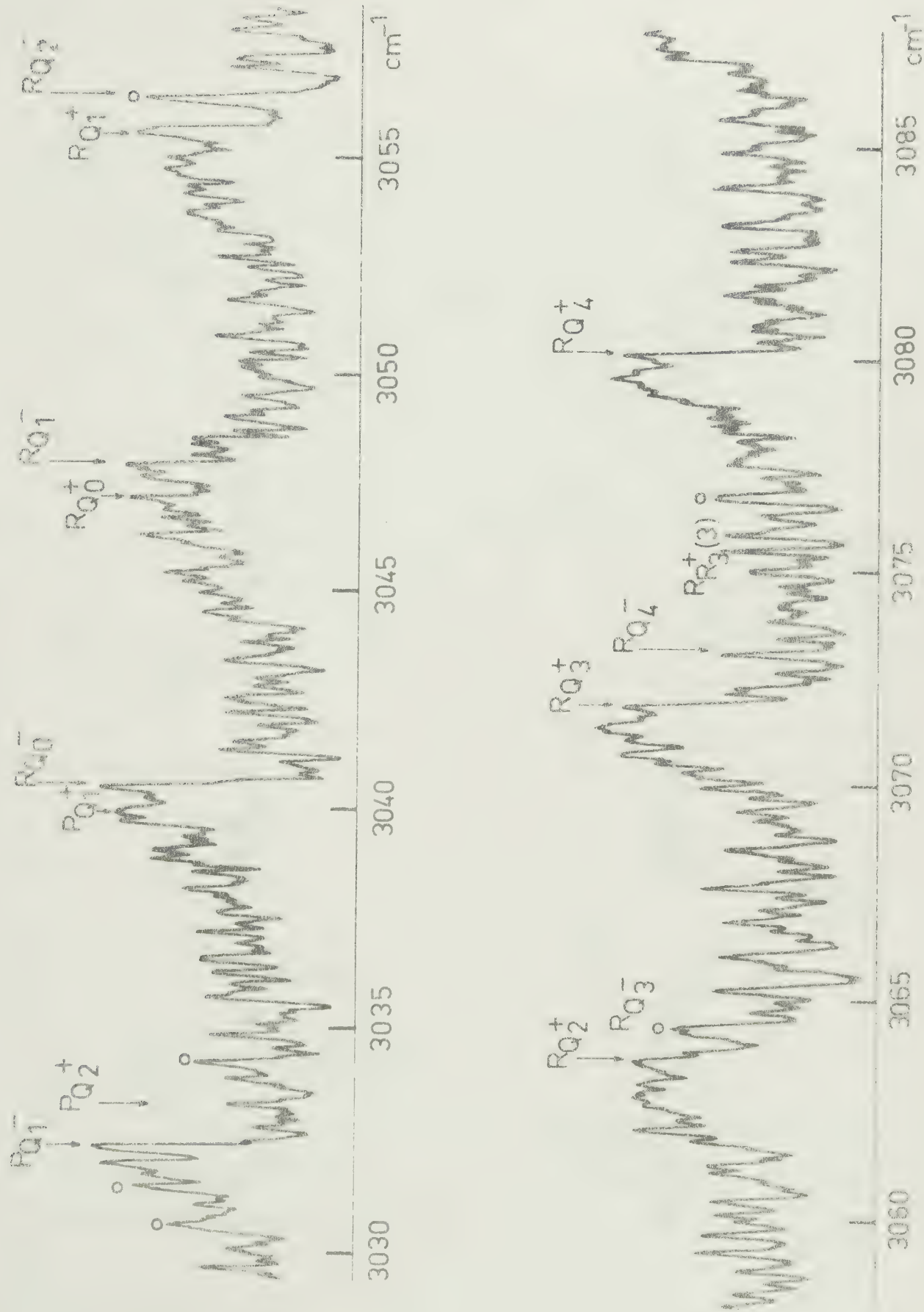


Fig.12 b

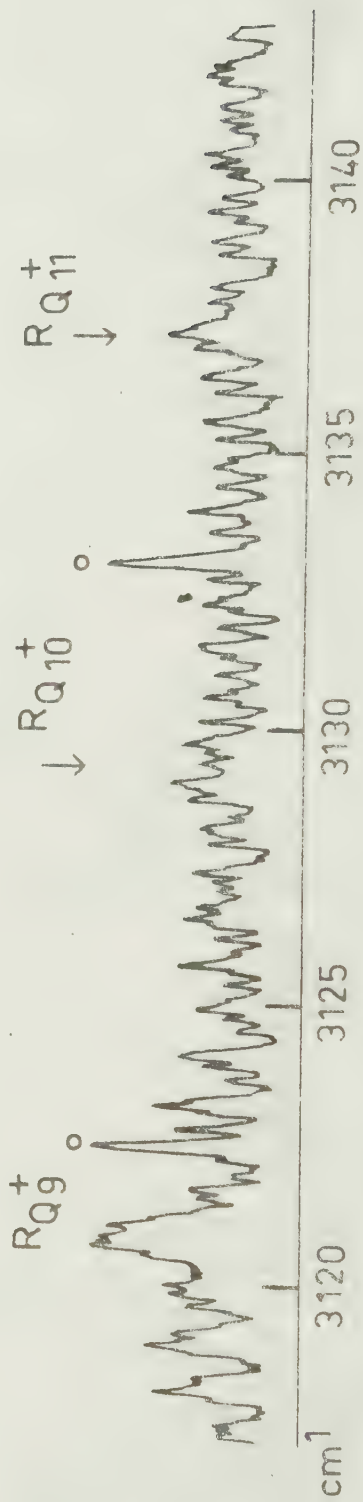
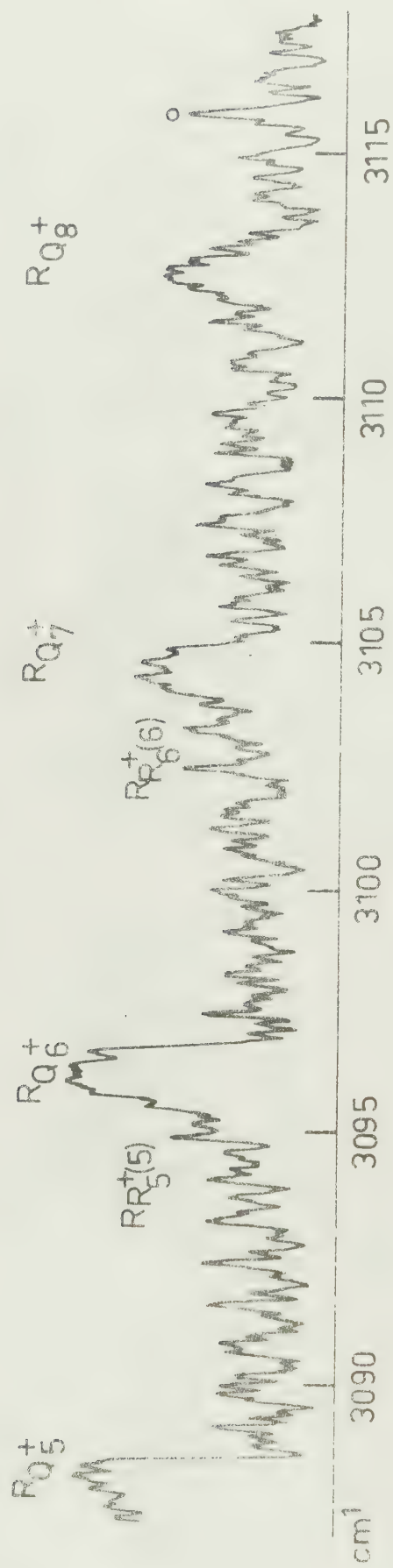


Fig. 12c

trouvé dans la même région vers  $3150 \text{ cm}^{-1}$  une série de raies que nous n'avons pu identifier et qui pourraient fort bien appartenir à une autre bande perturbant  $\nu_4$  dans cette région, ce qui expliquerait ces écarts. Nous n'avons donc pas utilisé ces raies pour la détermination de nos paramètres ; on trouvera leurs fréquences expérimentales dans le tableau IX.

Les constantes du tableau XIII ont ensuite été utilisées pour obtenir le spectre calculé de  $\nu_4$  afin de le comparer au spectre expérimental. Pour cela, nous avons écrit en FORTRAN avec G. GRANER et C. ALAMICHEL, le programme de prédiction FERCOR, dans lequel on calcule pour les deux bandes  $\nu_4$  et  $\nu_x$ , les fréquences non perturbées à l'aide d'une formule du type (2-14) ; les fréquences perturbées sont alors calculées avec la formule (2-20). Il reste encore à déterminer les intensités perturbées : pour cela, reprenons l'expression (2-17) et les racines  $X_I$  et  $X_{II}$  de cette équation, définies de telle sorte que  $\Delta = X_I - X_{II}$  ait toujours le même signe que  $\Delta_0 = E_1^0 - E_2^0$ .

Pour cela, il faut :

$$X_I = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{|\Delta_0|} \sqrt{\Delta_0^2 + 4W^2}$$

$$X_{II} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_0}{|\Delta_0|} \sqrt{\Delta_0^2 + 4W^2}$$

Cette convention<sup>(38)</sup> est très intéressante ici car  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont des énergies rovibrationnelles et les différences  $E_1^0 - E_2^0$  seront positives ou négatives suivant les valeurs de J et k.

A la racine  $X_I$  est attachée la fonction d'onde  $\psi_I$  qui tend vers  $\psi_1$  quand  $W$  tend vers zéro ; de la même façon, à la racine  $X_{II}$  est attachée la fonction d'onde  $\psi_{II}$  qui tend vers  $\psi_2$  quand  $W$  tend vers zéro.

$$\psi_I = \alpha \psi_1 + \beta \psi_2 \quad (2-18)$$

$$\psi_{II} = -\beta \psi_1 + \alpha \psi_2$$

avec :

$$\alpha = \frac{\Delta + \Delta_0}{2\Delta}$$

et

(2-19)

$$\beta = \frac{\Delta_0}{|\Delta_0|} \frac{W}{|W|} \cdot \frac{\Delta - \Delta_0}{2\Delta}$$

Nous savons que les intensités des raies sont proportionnelles aux carrés des moments de transitions. Soient  $\vec{M}_{01}$  et  $\vec{M}_{02}$  les moments de transition entre le niveau fondamental et les niveaux 1 et 2 théoriques, non perturbés, d'énergie  $E_1^0$  et  $E_2^0$

$$\vec{M}_{01} = \int \psi_0^* \vec{\mu} \psi_1 d\tau \quad \text{et} \quad \vec{M}_{02} = \int \psi_0^* \vec{\mu} \psi_2 d\tau$$

$\vec{\mu}$  étant le moment dipolaire.

D'après ce que nous venons de voir, le moment de transition entre les niveaux réels 0 et I (perturbé) s'écrit :

$$\vec{M}_{0I} = \alpha \vec{M}_{01} + \beta \vec{M}_{02}$$

de même entre les niveaux 0 et II (perturbé)

$$\vec{M}_{0II} = -\beta \vec{M}_{0I} + \alpha \vec{M}_{02}$$

Nous en déduisons les intensités perturbées, en appelant  $I_4$  et  $I_x$  les intensités non perturbées des raies de  $\nu_4$  et  $\nu_x$  :

$$I_I = \alpha^2 I_4 + \beta^2 I_x + 2\alpha\beta\theta (I_4 I_x)^{1/2}$$

$$I_{II} = \beta^2 I_4 + \alpha^2 I_x - 2\alpha\beta\theta (I_4 I_x)^{1/2}$$

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  sont celles données plus haut (formules 2-19) dans lesquelles pour les calculs nous avons remplacé les  $(E_1^0 - E_2^0)$  par les  $(\nu_4 - \nu_x)$  correspondants, ce qui est équivalent, et le terme de couplage  $W$  par  $W'$  qui tient compte de la résonance de Coriolis. Enfin,  $\theta$ , qui apparaît dans ces formules prend les valeurs  $+1$  ou  $-1$  selon que les moments de transitions des deux bandes sont, ou ne sont pas, de même signe.

Nous avons dû faire plusieurs essais pour appliquer ces formules d'intensité car nous ne savions pas ce que valait  $I_x$  : il est sûr que l'intensité de cette bande perturbatrice est très faible, car nous n'avons pu mettre en évidence que quelques sous-bandes, très localisées au centre de la perturbation. Nous avons finalement adopté  $I_x = 0$ , ce qui donne une reconstitution satisfaisante de notre spectre, en adoptant pour  $\theta$  la valeur  $+1$ .

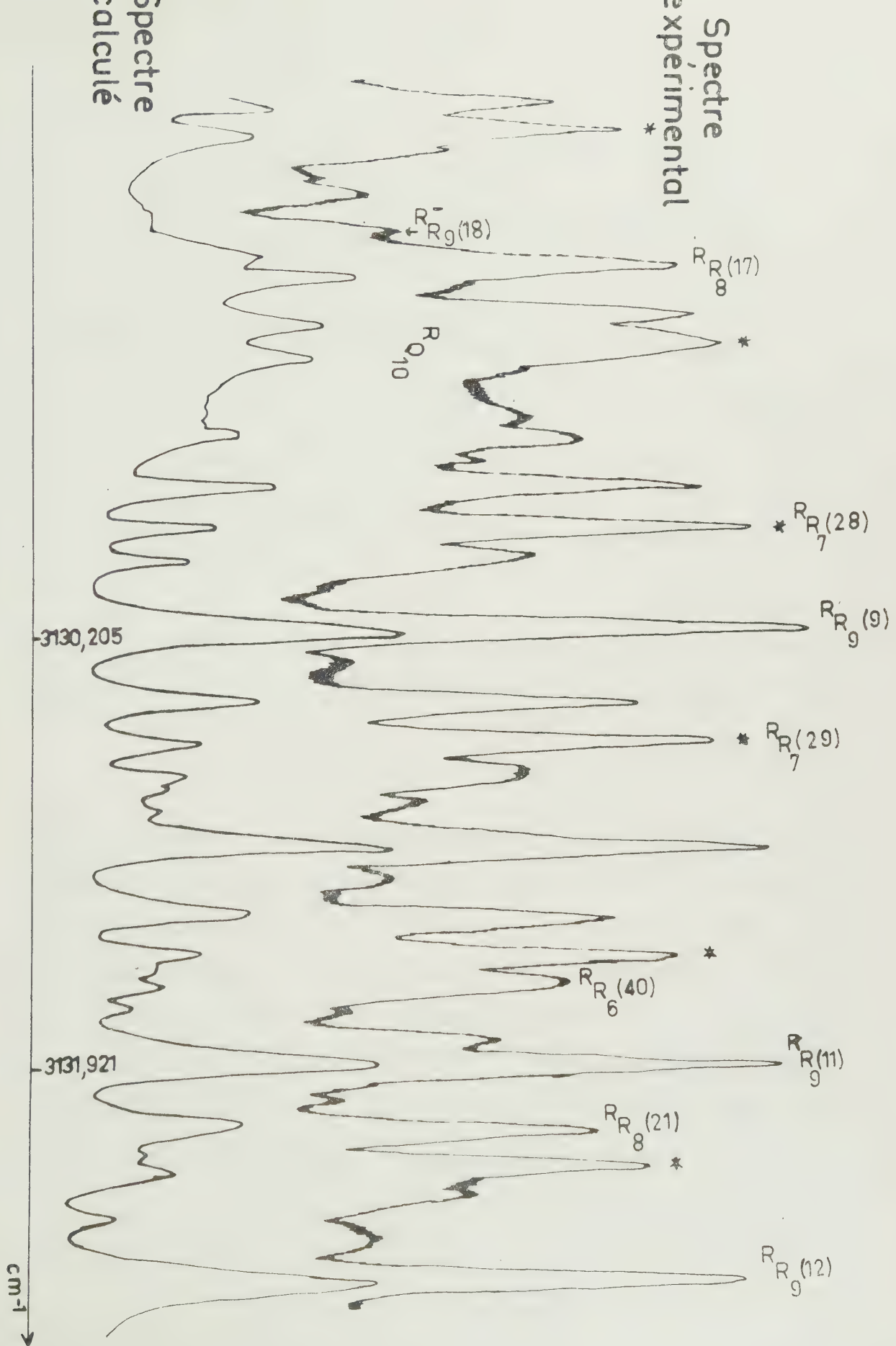
La figure 13 représente simultanément une portion du spectre obtenu à la pression de 20 Torr et le spectre calculé dans le même domaine. Une série de raies, désignées par un astérisque, sont plus fortes sur le spectre expérimental que sur le spectre reconstitué : il était possible qu'elles soient dues à la variété  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  ; pour le vérifier, nous avons calculé à l'aide des constantes de la référence<sup>(40)</sup>, les fréquences des raies de cette variété isotopique; malheureusement, elles se trouvent presque toujours en coïncidence avec des raies de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ , à l'exception de certaines d'entre elles qui tombent effectivement sur les raies marquées d'un astérisque. Ces dernières nous ont paru trop peu nombreuses pour justifier une étude plus approfondie de  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ .

Malgré cela, on retrouve bien par notre calcul l'allure générale de notre spectre expérimental et l'hypothèse d'une résonance de Fermi perturbant  $\nu_4$  se trouve ainsi amplement vérifiée.

#### VII-6 - Identification de la bande perturbatrice

Nous avons déterminé (Tableau V) pour la bande perturbatrice :  $\zeta_{\text{eff}} = 0,2330$ , ce qui rend deux bandes possibles pour  $\nu_x$  :  $3\nu_6$  ou  $\nu_6 + \nu_2 + \nu_3$ . Pour les départager, considérons les coefficients d'interaction vibrationnelle  $\alpha_s^B$  que l'on peut calculer à l'aide des  $B'$  et  $B''$  (formule 2-5).

Fig. 13



Nos mesures donnent :

$$B'' - B'_x = 0,44340 - 0,43879$$

$$B'' - B'_x = 0,00461$$

Reportons-nous maintenant aux mesures de de JONGH et DIJKERMAN

(41) faites en micro-ondes, ils donnent :

$$\alpha_6^B = 0,001634 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_2^B = 0,004094$$

$$\alpha_3^B = 0,003844$$

Soit pour  $3\nu_6$  :  $3\alpha_6^B = 0,004902 \text{ cm}^{-1}$

et pour  $\nu_6 + \nu_2 + \nu_3$  :  $\alpha_6^B + \alpha_2^B + \alpha_3^B = 0,009572 \text{ cm}^{-1}$

Nous voyons que notre résultat ( $0,00461 \text{ cm}^{-1}$ ), compte-tenu des approximations faites est compatible avec  $3\alpha_6^B$  des micro-ondes ( $0,004902 \text{ cm}^{-1}$ ) mais non avec  $\alpha_6^B + \alpha_2^B + \alpha_3^B$  ( $0,009572 \text{ cm}^{-1}$ ). Une confirmation peut être donnée en considérant les  $\alpha^A$ , bien que leurs mesures, faites en infra-rouge, soient souvent peu précises. La bande fondamentale  $\nu_6$  a été étudiée par plusieurs auteurs<sup>(34)(35)(42)</sup>, ils donnent respectivement pour  $\alpha_6^A = -0,0213$ ,  $-0,024$  et  $-0,02$ . La bande  $\nu_2 + \nu_3$ , enregistrée avec notre SISAM, et dont l'étude se termine<sup>(43)</sup>, nous fournit comme valeur :

$$\alpha_2^A + \alpha_3^A = -0,0151$$

De ces résultats, nous déduisons :

$$3\alpha_6^A \approx -0,064 \text{ cm}^{-1} \quad \text{à} \quad -0,072 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_6^A + \alpha_2^A + \alpha_3^A \approx -0,037 \text{ cm}^{-1}$$

Notre valeur est :

$$(A'' - A'_x) = -0,0788 \text{ cm}^{-1}$$

elle est compatible avec la bande  $3\nu_6$  mais certainement pas avec  $\nu_6 + \nu_2 + \nu_3$ .

Enfin, en prenant la moyenne des valeurs données par les auteurs précités (34)(35)(36) pour le centre de bande de  $\nu_6$ , on obtient :

$$\nu_6 = 1017,50 \text{ cm}^{-1}$$

ceci nous permet de donner un ordre de grandeur de la quantité suivante calculée à partir de l'expression (2.2)

$$x_{66} - \frac{1}{3} x_{\ell_6 \ell_6} \approx -1,6 \text{ cm}^{-1}$$

L'ensemble de ces résultats est cohérent et confirme que la bande perpendiculaire  $\nu_4$  est perturbée par une résonance de Fermi avec  $3\nu_6$ .

VIII - ETUDE DE LA BANDE  $\nu_1$

VIII-1 - Introduction

Au cours de l'enregistrement de la bande  $\nu_4$ , nous avons été gênés dans la région des  $^P Q_4$  par la fondamentale  $\nu_1$  qui apparaissait très intense ; pour clarifier  $\nu_4$  dans cette région, il aurait été souhaitable d'avoir une interprétation de  $\nu_1$ , or cette bande était assez mal expliquée ; les derniers travaux la concernant datent de 1953<sup>(44)</sup>, ils ont été faits avec un spectromètre à faible résolution et aucune structure en K pour les raies  $^Q R_K(J)$  et  $^Q P_K(J)$  n'avait été mise en évidence. Et, depuis l'étude très ancienne de BENNETT et MEYER<sup>(45)</sup> et son interprétation par ADEL et BARKER<sup>(47)</sup>, tous les auteurs ont admis qu'il existait une résonance de Fermi entre  $\nu_1$  et  $2\nu_5$  bien qu'aucune preuve convaincante n'ait été donnée.

Il nous a donc semblé très intéressant d'entreprendre une étude précise de  $\nu_1$  afin d'éclaircir ce problème.

Comme nous l'avons vu au paragraphe VI-1, rappelons que  $\nu_1$  est dû à une vibration de type  $A_1$  totalement symétrique par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$  : les variations du moment dipolaire se font parallèlement à l'axe  $C_3$ , il s'agit donc d'une bande parallèle.

## VIII-2 - Conditions expérimentales

Les enregistrements de  $\nu_1$  ont été faits à peu près dans les mêmes conditions que ceux de  $\nu_4$ . Le centre de bande se situant vers  $2970 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons encore utilisé les réseaux dans le 7ème ordre ; c'est également le spectre de CO enregistré dans le 5ème ordre qui nous a permis d'étalonner nos fréquences (IV-1).

Suivant l'importance de l'absorption, nous avons mis différentes pressions de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  dans la cuve dont la longueur était de 1 m :

- pour les valeurs élevées de J :  $p = 10 \text{ Torr}$ .
- pour la région centrale :  $p = 2 \text{ Torr}$  et  $p = 0,8 \text{ Torr}$ .

## VIII-3 - Analyse du spectre

Cette étude porte sur les deux variétés isotopiques de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , l'une avec le chlore 35, l'autre avec le chlore 37.

a) -  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$

Le spectre présente l'aspect classique d'une bande parallèle (VI-7).

- Branches Q -

La numérotation en K, jusqu'à  $K = 12$ , s'est faite immédiatement car les "raies" sont fortes, bien séparées, relativement fines et l'alter-

TABLEAU XIV

FREQUENCES OBSERVEES DES BRANCHES Q DE

$\nu_1$  DE  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$

(en  $\text{cm}^{-1}$  dans le vide)

| K | $\nu_{Q_K}$ | K  | $\nu_{Q_K}$ |
|---|-------------|----|-------------|
| 1 | 2967.717    | 7  | 2965.063    |
| 2 | 2967.550    | 8  | 2964.234    |
| 3 | 2967.281    | 9  | 2963.315    |
| 4 | 2966.890    | 10 | 2962.274    |
| 5 | 2966.385    | 11 | 2961.132    |
| 6 | 2965.783    | 12 | 2959.870    |

nance ternaire en intensité est très nette (Cf. Fig. 14 b). Par contre, aucune structure en J n'est visible. Le tableau XIV donne les fréquences de ces branches Q.

- Branches P et R -

La règle  $J' \geq K'$  et  $J'' \geq K''$  nous a souvent permis de trouver les débuts d'une série de même K grâce aux branches Q. Nous avons complété et confirmé nos attributions par les formules de combinaison que nous expliquons dans un chapitre précédent (VI-8) ; elles n'utilisent que les constantes  $B''$ ,  $D_J''$  et  $D_{JK}''$ , relatives à l'état fondamental.

Les séries ainsi identifiées sont placées de la façon suivante : K = 2 et K = 6 restent pratiquement confondues de J = 6 à J  $\geq$  50 : par exemple  $Q_{R_2}(J)$  se superpose à  $Q_{R_6}(J+2)$  et  $Q_{P_2}(J)$  à  $Q_{P_6}(J-2)$  ; leurs fréquences doivent être très proches, car les raies sont bien fines, et leurs intensités prédites étant également voisines, l'une ne peut masquer l'autre.

La situation est semblable pour les séries K = 3 et K = 5, à l'exception du fait que le décalage des J n'est que d'une unité au lieu de deux.

Ces coïncidences, fortuites pour les faibles J, ne peuvent se prolonger aussi longtemps qu'en raison du fait que  $D_J'$  est très proche de  $D_J''$ . Toutes les raies mentionnées ci-dessus étaient pointables avec précision, leurs fréquences ont donc été utilisées dans nos calculs.

TABLEAU XV

CONSTANTES MOLECULAIRES POUR LA BANDE  $\nu_1$  DE  $\text{CH}_3\text{Cl}$

(toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ )

|                | $^{35}\text{Cl}$                             | $^{37}\text{Cl}$                  |
|----------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_0$        | $2967.777 \pm 0.002$                         | $2967.745 \pm 0.003$              |
| $B''$          | $0.443402 \text{ (a)}$                       | $0.436573 \text{ (a)}$            |
| $B'$           | $0.443459 \pm 0.000003$                      | $0.436623 \pm 0.000005$           |
| $A' - A''$     | $- 0.05538 \pm 0.00008$                      | $- 0.05474 \pm 0.00013$           |
| $D''_J$        | $(5.99 \pm 0.04) \times 10^{-7} \text{ (b)}$ | $5.99 \times 10^{-7} \text{ (b)}$ |
| $D'_J$         | $(5.939 \pm 0.013) \times 10^{-7}$           | $(5.93 \pm 0.02) \times 10^{-7}$  |
| $D''_{JK}$     | $(6.0 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ (b)}$   | $6.0 \times 10^{-6} \text{ (c)}$  |
| $D'_{JK}$      | $(5.71 \pm 0.06) \times 10^{-6}$             | $(5.50 \pm 0.13) \times 10^{-6}$  |
| $D''_K - D'_K$ | $(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-6}$               | $2.6 \times 10^{-6} \text{ (c)}$  |

Toutes les incertitudes sont des écarts quadratiques moyens

(a) valeurs des micro-ondes (32)(33)

(b) Dans un premier temps, ces valeurs de  $D''_J$  et  $D''_{JK}$  ont été déterminées à partir des fréquences expérimentales (voir VIII-3a). Ensuite, pour le calcul de moindres carrés donnant les constantes de ce tableau, elles ont été fixées.

(c) Ces valeurs ont été prises égales pour les deux variétés isotopiques

Au contraire, les raies  $K = 1$  et  $K = 0$ , de même  $J$ , présentent un petit écart de fréquence ; de plus, la raie  $K = 4$  de  $J$  décalé d'une unité se superpose aux précédentes : il en résulte une raie assez large et peu pointable. Les fréquences de cette "série" n'ont donc pas été utilisées dans les calculs.

Parmi les raies ainsi identifiées, nous en avons choisi 400, les plus fines, pour calculer les constantes de la bande<sup>(46)</sup>. A titre d'essai, nous avons pris la formule (2-11) qui donne les fréquences non perturbées d'une bande parallèle, et nous avons effectué un calcul de moindres carrés sur l'ordinateur UNIVAC 1108. Le résultat en a été satisfaisant : nous avons obtenu les constantes moléculaires avec un écart quadratique moyen sur la fréquence des raies de  $0,009 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces fréquences sont consignées dans le tableau XVI qui donne leurs valeurs observées et calculées. Les constantes moléculaires sont regroupées dans le tableau XV ; remarquons que nous donnons les valeurs de  $(A' - A'')$  et  $(D_K'' - D_K')$ , car seules ces différences peuvent être déterminées dans une bande parallèle, conformément à la formule (2-10). Remarquons également qu'au lieu d'utiliser les valeurs de  $D_{JK}''$  et  $D_J''$  des micro-ondes, nous les avons recalculées à partir des fréquences expérimentales : nous avons effectué un calcul de moindres carrés sur 152 différences  $Q_{R_K}(J-1) - Q_{P_K}(J+1)$ , données par l'expression (2-16) ; au contraire, le  $B''$  utilisé est celui des micro-ondes<sup>(32)</sup>. Les valeurs de  $D_J''$  et  $D_{JK}''$  ainsi

## TABLEAU XVI

FREQUENCES DES RAIES DE LA BRANCHE P DE CH<sub>3</sub><sup>35</sup>CL(Ajouter 2.900 cm<sup>-1</sup> à toutes les fréquences)

| J  | K = 0  |        | K = 1  |        | K = 2  |        | K = 3  |        | K = 4  |        | K = 5  |      | K = 6 |      |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-------|------|
|    | calc.  | obs.   | calc.  | obs.   | calc.  | obs.   | calc.  | obs.   | calc.  | obs.   | calc.  | obs. | calc. | obs. |
| 1  | 66.890 | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 2  | 66.003 | 65.948 | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 3  | 65.117 | 65.061 | 64.895 | 64.882 | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 4  | 64.230 | 64.175 | 64.009 | 64.001 | 63.732 | 63.722 | --     | --     | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 5  | 63.344 | 63.289 | 63.123 | 63.125 | 62.846 | 62.843 | 62.459 | --     | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 6  | 62.458 | 62.403 | 62.237 | --     | 61.960 | 61.956 | 61.573 | 61.076 | --     | --     | --     | --   | --    | --   |
| 7  | 61.572 | 61.517 | 61.351 | 61.345 | 61.074 | --     | 60.688 | 60.190 | 60.182 | 59.583 | 59.580 | --   | --    | --   |
| 8  | 60.687 | 60.631 | 60.465 | 60.467 | 60.189 | 60.182 | 59.802 | 59.305 | 59.309 | 58.698 | 58.701 | --   | --    | --   |
| 9  | 59.801 | 59.746 | 59.580 | 59.580 | 59.304 | 59.309 | 58.917 | 58.420 | 58.432 | 57.814 | 57.825 | --   | --    | --   |
| 10 | 58.916 | 58.861 | 58.695 | 58.701 | 58.419 | 58.432 | 58.032 | 57.536 | 57.552 | 56.929 | 56.936 | --   | --    | --   |
| 11 | 58.031 | 57.976 | 57.810 | 57.825 | 57.534 | 57.552 | 57.148 | 56.651 | 56.658 | 56.045 | --     | --   | --    | --   |
| 12 | 57.147 | 57.092 | 56.926 | 56.936 | 56.650 | 56.658 | 56.263 | 55.767 | 55.772 | 55.161 | 55.168 | --   | --    | --   |
| 13 | 56.263 | 56.207 | 56.042 | --     | 55.766 | 55.772 | 55.380 | 54.883 | 54.891 | 54.278 | 54.286 | --   | --    | --   |
| 14 | 55.378 | 55.323 | 55.158 | 55.168 | 54.882 | 54.891 | 54.496 | 54.000 | 54.011 | 53.394 | 53.413 | --   | --    | --   |
| 15 | 54.495 | 54.440 | 54.274 | 54.286 | 53.998 | 54.011 | 53.613 | 53.117 | 53.131 | 52.512 | 52.520 | --   | --    | --   |
| 16 | 53.612 | 53.556 | 53.391 | 53.413 | 53.115 | 53.131 | 52.730 | 52.234 | 52.242 | 51.629 | 51.626 | --   | --    | --   |
| 17 | 52.729 | 52.673 | 52.508 | 52.520 | 52.233 | 52.242 | 51.847 | 51.352 | 51.353 | 50.747 | 50.738 | --   | --    | --   |
| 18 | 51.846 | 51.791 | 51.626 | 51.626 | 51.350 | 51.353 | 50.965 | 50.470 | 50.471 | 49.865 | 49.858 | --   | --    | --   |
| 19 | 50.964 | 50.909 | 50.744 | 50.738 | 50.468 | 50.471 | 50.083 | 49.588 | 49.591 | 48.984 | 48.984 | --   | --    | --   |
| 20 | 50.082 | 50.027 | 49.862 | 49.858 | 49.587 | 49.591 | 49.202 | 48.707 | 48.713 | 48.103 | 48.105 | --   | --    | --   |
| 21 | 49.201 | 49.146 | 48.981 | 48.984 | 48.706 | 48.713 | 48.321 | 47.826 | 47.830 | 47.223 | 47.219 | --   | --    | --   |
| 22 | 48.320 | 48.265 | 48.100 | 48.105 | 47.825 | 47.830 | 47.440 | 46.946 | 46.942 | 46.343 | 46.342 | --   | --    | --   |
| 23 | 47.439 | 47.384 | 47.220 | 47.219 | 46.945 | 46.942 | 46.560 | 46.066 | 46.067 | 45.463 | 45.460 | --   | --    | --   |
| 24 | 46.559 | 46.504 | 46.340 | 46.342 | 46.065 | 46.067 | 45.681 | 45.187 | 45.191 | 44.584 | 44.581 | --   | --    | --   |
| 25 | 45.680 | 45.625 | 45.460 | 45.460 | 45.186 | 45.191 | 44.802 | 44.308 | 44.304 | 43.706 | 43.703 | --   | --    | --   |
| 26 | 44.801 | 44.746 | 44.581 | 44.581 | 44.307 | 44.304 | 43.923 | 43.430 | 43.419 | 42.828 | 42.818 | --   | --    | --   |
| 27 | 43.923 | 43.868 | 43.703 | 43.703 | 43.429 | 43.419 | 43.045 | 42.552 | 42.534 | 41.950 | 41.940 | --   | --    | --   |
| 28 | 43.045 | 42.990 | 42.825 | 42.818 | 42.551 | 42.534 | 42.168 | 41.675 | 41.658 | 41.073 | 41.067 | --   | --    | --   |
| 29 | 42.167 | 42.113 | 41.948 | 41.940 | 41.674 | 41.658 | 41.291 | 40.798 | 40.794 | 40.197 | 40.198 | --   | --    | --   |
| 30 | 41.291 | 41.236 | 41.071 | 41.067 | 40.798 | 40.794 | 40.415 | 39.922 | 39.920 | 39.322 | 39.322 | --   | --    | --   |
| 31 | 40.414 | 40.360 | 40.195 | 40.198 | 39.922 | 39.920 | 39.539 | 39.047 | 39.043 | 38.447 | 38.445 | --   | --    | --   |
| 32 | 39.539 | 39.484 | 39.320 | 39.322 | 39.047 | 39.043 | 38.664 | 38.172 | 38.157 | 37.572 | 37.566 | --   | --    | --   |
| 33 | 38.664 | 38.609 | 38.445 | 38.445 | 38.172 | 38.157 | 37.790 | 37.298 | 37.302 | 36.698 | 36.701 | --   | --    | --   |
| 34 | 37.790 | 37.735 | 37.571 | 37.566 | 37.298 | 37.302 | 36.916 | 36.425 | 36.433 | 35.825 | 35.829 | --   | --    | --   |
| 35 | 36.916 | 36.861 | 36.698 | 36.701 | 36.425 | 36.433 | 36.043 | 35.552 | 35.562 | 34.953 | 34.961 | --   | --    | --   |
| 36 | 36.043 | 35.989 | 35.825 | 35.829 | 35.552 | 35.562 | 35.170 | 34.680 | 34.689 | 34.081 | 34.079 | --   | --    | --   |
| 37 | 35.171 | 35.116 | 34.953 | 34.961 | 34.680 | 34.689 | 34.299 | 33.809 | 33.808 | 33.210 | 33.198 | --   | --    | --   |
| 38 | 34.299 | 34.245 | 34.081 | 34.079 | 33.809 | 33.808 | 33.428 | 32.938 | 32.940 | 32.340 | 32.329 | --   | --    | --   |
| 39 | 33.429 | 33.374 | 33.211 | 33.198 | 32.939 | 32.940 | 32.558 | 32.068 | 32.074 | 31.471 | 31.471 | --   | --    | --   |
| 40 | 32.559 | 32.504 | 32.341 | 32.329 | 32.069 | 32.074 | 31.688 | 31.199 | 31.210 | 30.602 | 30.609 | --   | --    | --   |
| 41 | 31.689 | 31.635 | 31.472 | 31.471 | 31.200 | 31.210 | 30.820 | 30.331 | 30.339 | 29.734 | 29.721 | --   | --    | --   |
| 42 | 30.821 | 30.767 | 30.604 | 30.609 | 30.332 | 30.339 | 29.952 | 29.464 | 29.455 | 28.867 | --     | --   | --    | --   |
| 43 | 29.953 | 29.899 | 29.736 | 29.721 | 29.465 | 29.455 | 29.085 | 28.597 | 28.591 | 28.001 | 27.982 | --   | --    | --   |
| 44 | 29.087 | 29.032 | 28.870 | --     | 28.598 | 28.591 | 28.219 | 27.731 | 27.727 | 27.136 | 27.112 | --   | --    | --   |
| 45 | 28.221 | 28.167 | 28.004 | 27.982 | 27.733 | 27.727 | 27.354 | 26.866 | 26.868 | 26.272 | --     | --   | --    | --   |
| 46 | 27.356 | 27.302 | 27.139 | 27.112 | 26.868 | 26.868 | 26.489 | 26.002 | 26.011 | 25.408 | --     | --   | --    | --   |
| 47 | 26.492 | 26.438 | 26.275 | --     | 26.005 | 26.011 | 25.626 | 25.139 | 25.136 | 24.545 | --     | --   | --    | --   |
| 48 | 25.629 | 25.574 | 25.412 | --     | 25.142 | 25.136 | 24.763 | 24.277 | 24.282 | 23.683 | --     | --   | --    | --   |
| 49 | 24.766 | 24.712 | 24.550 | --     | 24.280 | 24.282 | 23.902 | 23.416 | 23.426 | 22.823 | --     | --   | --    | --   |
| 50 | 23.905 | 23.851 | 23.689 | --     | 23.419 | 23.426 | 23.041 | 22.556 | --     | 21.963 | --     | --   | --    | --   |

TABLEAU XVI (suite)

FREQUENCES DES RAIES DE LA BRANCHE R DE  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$   
 (Ajouter  $2.900 \text{ cm}^{-1}$  à toutes les fréquences)

| J  | K = 0<br>calc. | K = 1<br>calc. | K = 2<br>calc. obs. |         | K = 3<br>calc. obs. |         | K = 4<br>calc. | K = 5<br>calc. obs. |         | K = 6<br>calc. obs. |         |
|----|----------------|----------------|---------------------|---------|---------------------|---------|----------------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| 0  | 68.664         | --             | --                  | --      | --                  | --      | --             | --                  | --      | --                  | --      |
| 1  | 69.551         | 69.495         | --                  | --      | --                  | --      | --             | --                  | --      | --                  | --      |
| 2  | 70.438         | 70.382         | 70.216              | --      | --                  | --      | --             | --                  | --      | --                  | --      |
| 3  | 71.325         | 71.269         | 71.103              | 71.097  | 70.826              | 70.817  | --             | --                  | --      | --                  | --      |
| 4  | 72.212         | 72.157         | 71.990              | 71.998  | 71.713              | 71.708  | 71.325         | --                  | --      | --                  | --      |
| 5  | 73.099         | 73.044         | 72.877              | 72.879  | 72.600              | 72.592  | 72.212         | 71.714              | 71.708  | --                  | --      |
| 6  | 73.987         | 73.931         | 73.765              | 73.756  | 73.487              | 73.473  | 73.099         | 72.601              | 72.592  | 71.992              | --      |
| 7  | 74.874         | 74.819         | 74.652              | 74.646  | 74.375              | 74.362  | 73.987         | 73.488              | 73.473  | 72.879              | 72.879  |
| 8  | 75.761         | 75.706         | 75.539              | --      | 75.262              | 75.256  | 74.874         | 74.375              | 74.362  | 73.766              | 73.756  |
| 9  | 76.649         | 76.593         | 76.427              | --      | 76.149              | 76.153  | 75.761         | 75.262              | 75.256  | 74.653              | 74.646  |
| 10 | 77.536         | 77.480         | 77.314              | 77.322  | 77.036              | 77.036  | 76.648         | 76.149              | 76.153  | 75.540              | --      |
| 11 | 78.423         | 78.368         | 78.201              | 78.202  | 77.924              | 77.927  | 77.535         | 77.037              | 77.036  | 76.428              | --      |
| 12 | 79.310         | 79.255         | 79.088              | 79.085  | 78.811              | 78.814  | 78.423         | 77.924              | 77.927  | 77.315              | 77.322  |
| 13 | 80.198         | 80.142         | 79.975              | 79.975  | 79.698              | 79.702  | 79.310         | 78.811              | 78.814  | 78.202              | 78.202  |
| 14 | 81.085         | 81.029         | 80.863              | --      | 80.585              | 80.602  | 80.197         | 79.698              | 79.702  | 79.089              | 79.085  |
| 15 | 81.972         | 81.916         | 81.750              | 81.745  | 81.472              | 81.488  | 81.084         | 80.585              | 80.602  | 79.976              | 79.975  |
| 16 | 82.858         | 82.803         | 82.636              | 82.632  | 82.359              | 82.347  | 81.971         | 81.472              | 81.488  | 80.862              | --      |
| 17 | 83.745         | 83.690         | 83.523              | --      | 83.246              | 83.241  | 82.857         | 82.358              | 82.347  | 81.749              | 81.745  |
| 18 | 84.632         | 84.576         | 84.410              | 84.408  | 84.132              | 84.129  | 83.744         | 83.245              | 83.241  | 82.636              | 82.632  |
| 19 | 85.518         | 85.463         | 85.296              | 85.291  | 85.019              | 85.019  | 84.630         | 84.132              | 84.129  | 83.522              | --      |
| 20 | 86.405         | 86.349         | 86.183              | 86.181  | 85.905              | 85.901  | 85.517         | 85.018              | 85.019  | 84.409              | 84.408  |
| 21 | 87.291         | 87.235         | 87.069              | 87.063  | 86.791              | 86.786  | 86.403         | 85.904              | 85.901  | 85.295              | 85.291  |
| 22 | 88.177         | 88.121         | 87.955              | 87.941  | 87.677              | 87.668  | 87.289         | 86.790              | 86.786  | 86.181              | 86.181  |
| 23 | 89.063         | 89.007         | 88.841              | 88.831  | 88.563              | 88.553  | 88.175         | 87.676              | 87.668  | 87.067              | 87.063  |
| 24 | 89.948         | 89.893         | 89.726              | 89.729  | 89.449              | --      | 89.061         | 88.562              | 88.553  | 87.953              | 87.941  |
| 25 | 90.834         | 90.778         | 90.612              | 90.615  | 90.334              | 90.342  | 89.946         | 89.448              | --      | 88.839              | 88.831  |
| 26 | 91.719         | 91.664         | 91.497              | 91.497  | 91.220              | 91.220  | 90.832         | 90.333              | 90.342  | 89.724              | 89.730  |
| 27 | 92.604         | 92.549         | 92.382              | 92.374  | 92.105              | 92.100  | 91.717         | 91.218              | 91.220  | 90.609              | 90.615  |
| 28 | 93.489         | 93.433         | 93.267              | 93.259  | 92.990              | 92.990  | 92.602         | 92.103              | 92.100  | 91.494              | 91.497  |
| 29 | 94.373         | 94.318         | 94.151              | 94.154  | 93.874              | 93.882  | 93.486         | 92.988              | 92.990  | 92.379              | 92.374  |
| 30 | 95.258         | 95.202         | 95.036              | 95.034  | 94.758              | 94.769  | 94.371         | 93.872              | 93.882  | 93.264              | 93.259  |
| 31 | 96.142         | 96.086         | 95.920              | 95.920  | 95.643              | 95.657  | 95.255         | 94.756              | 94.769  | 94.148              | 94.154  |
| 32 | 97.025         | 96.970         | 96.803              | 96.794  | 96.526              | 96.533  | 96.138         | 95.640              | 95.651  | 95.032              | 95.034  |
| 33 | 97.909         | 97.853         | 97.687              | 97.678  | 97.410              | 97.406  | 97.022         | 96.524              | 96.533  | 95.916              | 95.920  |
| 34 | 98.792         | 98.736         | 98.570              | 98.573  | 98.293              | 98.287  | 97.905         | 97.407              | 97.406  | 96.799              | 96.794  |
| 35 | 99.675         | 99.619         | 99.453              | 99.455  | 99.176              | 98.184  | 98.788         | 98.290              | 98.287  | 97.682              | 97.678  |
| 36 | 100.557        | 100.502        | 100.335             | 100.333 | 100.058             | 100.068 | 99.671         | 99.173              | 99.184  | 98.565              | 98.573  |
| 37 | 101.439        | 101.384        | 101.218             | 101.210 | 100.941             | 100.948 | 100.553        | 100.055             | 100.068 | 99.448              | 99.455  |
| 38 | 102.321        | 102.265        | 102.099             | --      | 101.822             | --      | 101.435        | 100.938             | 100.948 | 100.330             | 100.333 |
| 39 | 103.202        | 103.147        | 102.981             | 102.974 | 102.704             | 102.707 | 102.317        | 101.819             | --      | 101.212             | 101.210 |
| 40 | 104.083        | 104.028        | 103.862             | 103.854 | 103.585             | 103.597 | 103.198        | 102.701             | 102.707 | 102.093             | --      |
| 41 | 104.964        | 104.909        | 104.743             | 104.715 | 104.466             | 104.486 | 104.079        | 103.582             | 103.597 | 102.975             | 102.974 |
| 42 | 105.844        | 105.789        | 105.623             | 105.600 | 105.346             | 105.358 | 104.960        | 104.462             | 104.486 | 103.856             | 103.854 |
| 43 | 106.724        | 106.669        | 106.503             | 106.474 | 106.226             | 106.241 | 105.840        | 105.343             | 105.358 | 104.736             | 104.715 |
| 44 | 107.604        | 107.548        | 107.382             | --      | 107.106             | 107.119 | 106.719        | 106.223             | 106.241 | 105.616             | 105.600 |
| 45 | 108.483        | 108.427        | 108.262             | 108.226 | 107.985             | 107.996 | 107.599        | 107.102             | 107.119 | 106.496             | 106.474 |
| 46 | 109.361        | 109.306        | 109.140             | --      | 108.864             | 108.880 | 108.478        | 107.981             | 107.996 | 107.375             | --      |
| 47 | --             | --             | --                  | --      | 109.743             | --      | 109.356        | 108.860             | --      | 108.254             | 108.226 |

# TABLEAU XVII

FREQUENCES DES RAIES DE LA BRANCHE P DE CH<sub>3</sub><sup>37</sup>CL

(Ajouter 2.900 cm<sup>-1</sup> à toutes les fréquences)

| J  | K = 0<br>calc. | K = 1<br>calc. | K = 2<br>calc. obs. | K = 3<br>calc. obs. | K = 4<br>calc. | K = 5<br>calc. obs. | K = 6<br>calc. obs.    |
|----|----------------|----------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|------------------------|
| 1  | 66.871         | -              | -                   | -                   | -              | -                   | -                      |
| 2  | 65.998         | 65.944         | -                   | -                   | -              | -                   | -                      |
| 3  | 65.125         | 65.071         | 64.906              | -                   | -              | -                   | -                      |
| 4  | 64.253         | 64.198         | 64.034              | 63.760              | -              | -                   | -                      |
| 5  | 63.380         | 63.325         | 63.161              | 62.888              | 62.505         | -                   | -                      |
| 6  | 62.508         | 62.453         | 62.289              | 62.016              | 61.633         | 61.142              | -                      |
| 7  | 61.635         | 61.581         | 61.417              | 61.143              | 60.761         | 60.270              | 60.275 59.670 a        |
| 8  | 60.763         | 60.709         | 60.545              | 60.272              | 59.889         | 59.398              | 59.404 58.799 a        |
| 9  | 59.892         | 59.837         | 59.673              | 59.400              | 59.018         | 58.527              | 58.539 57.928 a        |
| 10 | 59.020         | 58.965         | 58.802              | 58.529              | 58.147         | 57.656              | 57.678 57.057 a        |
| 11 | 58.149         | 58.094         | 57.930              | 57.658              | 57.276         | 56.785              | 56.799 56.187 a        |
| 12 | 57.278         | 57.223         | 57.059              | 56.787              | 56.405         | 55.915              | 55.921 55.316 a        |
| 13 | 56.407         | 56.352         | 56.189              | 55.916              | 55.535         | 55.045              | 55.060 54.446 a        |
| 14 | 55.536         | 55.482         | 55.318              | 55.046              | 54.665         | 54.175              | 54.187 53.577 a        |
| 15 | 54.666         | 54.612         | 54.448              | 54.176              | 53.795         | 53.305              | 53.327 52.708 a        |
| 16 | 53.796         | 53.742         | 53.579              | 53.306              | 52.926         | 52.436              | 52.454 51.839 51.827 a |
| 17 | 52.927         | 52.872         | 52.709              | 52.437              | 52.057         | 51.568              | b 50.971 a             |
| 18 | 52.058         | 52.003         | 51.840              | 51.568              | 51.188         | 50.699              | b 50.102 a             |
| 19 | 51.189         | 51.135         | 50.972              | 50.700              | 50.320         | b 49.831            | b 49.235 a             |
| 20 | 50.321         | 50.266         | 50.103              | 49.832              | 49.452         | 48.964              | 48.984 48.368 a        |
| 21 | 49.453         | 49.399         | 49.236              | 48.964              | 48.584         | 48.097              | 48.105 47.501 a        |
| 22 | 48.585         | 48.531         | 48.368              | 48.097              | 47.718         | 47.230              | b 46.635 46.634 a      |
| 23 | 47.718         | 47.664         | 47.501              | 47.230              | 46.851         | 46.464              | b 45.769 45.765 a      |
| 24 | 46.852         | 46.797         | 46.635              | 46.364              | 45.985         | 45.498              | b 44.904 44.901 a      |
| 25 | 45.986         | 45.932         | 45.769              | 45.498              | 45.120         | 44.633              | b 44.039 44.034 a      |
| 26 | 45.120         | 45.066         | 44.903              | 44.633              | 44.255         | 43.768              | 43.766 43.175 43.165 a |
| 27 | 44.255         | 44.201         | 44.039              | 43.768              | 43.390         | 42.904              | 42.900 42.311 42.295 a |
| 28 | 43.390         | 43.336         | 43.174              | 42.904              | 42.526         | 42.041              | 42.033 41.448 41.437 a |
| 29 | 42.526         | 42.472         | 42.310              | 42.040              | 41.663         | 41.178              | 41.182 40.585 40.580 a |
| 30 | 41.663         | 41.609         | 41.447              | 41.177              | 40.800         | 40.315              | a 39.724 39.731 a      |
| 31 | 40.800         | 40.746         | 40.584              | 40.315              | 39.938         | 39.454              | a 38.862 38.864 a      |
| 32 | 39.937         | 39.884         | 39.722              | 39.453              | 39.076         | 38.593              | a 38.002 37.993 a      |
| 33 | 39.076         | 39.022         | 38.861              | 38.592              | 38.216         | 37.732              | a 37.142 37.137 a      |
| 34 | 38.215         | 38.161         | 38.000              | 37.731              | 37.355         | 36.872              | a 36.283 36.281 a      |
| 35 | 37.355         | 37.301         | 37.140              | 36.871              | 36.496         | 36.013              | a 35.424 35.430 a      |
| 36 | 36.495         | 36.442         | 36.280              | 36.012              | 35.637         | 35.155              | a 34.566 34.562 a      |
| 37 | 35.636         | 35.583         | 35.422              | 35.154              | 34.779         | 34.297              | a 33.709 33.699 a      |
| 38 | 34.778         | 34.724         | 34.564              | 34.296              | 33.921         | 33.440              | a 32.853 32.842 a      |
| 39 | 33.921         | 33.867         | 33.706              | 33.439              | 33.064         | 32.584              | a 31.997 31.981 a      |
| 40 | 33.064         | 33.010         | 32.850              | 32.583              | 32.209         | 31.729              | a 31.142 31.142 a      |
| 41 | 32.208         | 32.154         | 31.994              | 31.727              | 31.354         | 30.874              | a 30.288 30.288 a      |
| 42 | 31.353         | 31.299         | 31.139              | 30.873              | 30.500         | 30.020              | a 29.435 29.435 a      |
| 43 | 30.498         | 30.445         | 30.285              | 30.019              | 29.646         | 29.167              | a 28.583 28.583 a      |
| 44 | 29.645         | 29.592         | 29.432              | 29.166              | 28.794         | 28.315              | 28.316 27.731 27.731 a |
| 45 | 28.792         | 28.739         | 28.579              | 28.314              | 27.942         | 27.464              | 27.474 26.881 26.881 a |
| 46 | 27.940         | 27.887         | 27.728              | 27.462              | 27.091         | 26.614              | 26.630 26.031 26.031 a |
| 47 | 27.090         | 27.036         | 26.877              | 26.612              | 26.240         | 25.765              | 25.780 25.183 25.183 a |
| 48 | 26.239         | 26.187         | 26.028              | 25.763              | 25.391         | 24.916              | 24.931 24.334 24.334 a |
| 49 |                |                |                     | 24.914              | 24.542         | 24.069              | 24.084 23.487 23.487 a |
| 50 |                |                |                     | 24.067              | 23.695         | 23.220              | 23.235 22.638 22.638 a |

N.B. a: se superpose aux raies Q<sub>P0</sub> et Q<sub>P1</sub> de CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl  
b: se superpose aux raies Q<sub>P2</sub> de CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl

# TABLEAU XVII (suite)

FREQUENCES DES RAIES DE LA BRANCHE R DE  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

(Ajouter  $2.900 \text{ cm}^{-1}$  à toutes les fréquences)

| J  | K = 0<br>calc. | K = 1<br>calc. | K = 2<br>calc. obs. | K = 3<br>calc. obs. | K = 4<br>calc. | K = 5<br>calc. obs. | K = 6<br>calc. obs.                 |
|----|----------------|----------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|
| 0  | 68.618         | -              | -                   | -                   | -              | -                   | -                                   |
| 1  | 69.491         | 69.436         | -                   | -                   | -              | -                   | -                                   |
| 2  | 70.364         | 70.310         | 70.145              | -                   | -              | -                   | -                                   |
| 3  | 71.238         | 71.183         | 71.019              | -                   | -              | -                   | -                                   |
| 4  | 72.111         | 72.057         | 71.892              | 71.678              | 71.614         | 71.535              | -                                   |
| 5  | 72.985         | 72.930         | 72.766              | 72.492              | 72.488         | 72.108              | 71.616 71.618                       |
| 6  | 73.859         | 73.804         | 73.639              | 73.594              | 73.365         | 72.982              | 72.489 72.488 71.887                |
| 7  | 74.732         | 74.677         | 74.513              | 74.483              | 74.239         | 74.220              | 73.855 73.362 72.761                |
| 8  | 75.606         | 75.551         | 75.386              | 75.362              | 75.112         | 75.092              | 74.729 74.236 73.634 73.594         |
| 9  | 76.479         | 76.424         | 76.260              | 76.250              | 75.986         | 75.997              | 75.109 75.092 74.508 74.483         |
| 10 | 77.353         | 77.298         | 77.133              | 77.119              | 76.859         | 76.859              | 76.476 75.983 75.997 75.381 75.362  |
| 11 | 78.226         | 78.171         | 78.007              | 77.984              | 77.733         | 77.734              | 77.349 76.856 76.859 76.255 76.250  |
| 12 | 79.100         | 79.045         | 78.880              | 78.854              | 78.606         | 78.605              | 78.223 77.730 77.734 77.128 77.119  |
| 13 | 79.973         | 79.918         | 79.754              | a                   | 79.479         | 79.473              | 79.096 78.603 78.605 78.002 77.984  |
| 14 | 80.846         | 80.791         | 80.627              | a                   | 80.353         | 80.362              | 79.969 79.477 79.473 78.875 78.856  |
| 15 | 81.719         | 81.664         | 81.500              | a                   | 81.226         | 81.238              | 80.842 80.350 80.362 79.748 a       |
| 16 | 82.592         | 82.537         | 82.373              | 82.348              | 82.099         | 82.095              | 81.716 81.223 81.238 80.622 a       |
| 17 | 83.465         | 83.410         | 83.246              | 83.242              | 82.972         | 82.962              | 82.589 82.096 82.095 81.495 a       |
| 18 | 84.338         | 84.283         | 84.119              | 84.129              | 83.845         | 83.834              | 83.461 82.969 82.962 82.368 82.348  |
| 19 | 85.210         | 85.156         | 84.991              | a                   | 84.717         | 84.711              | 84.334 83.842 83.834 83.241 83.242  |
| 20 | 86.083         | 86.028         | 85.864              | a                   | 85.590         | 85.594              | 85.207 84.715 84.711 84.114 84.129  |
| 21 | 86.955         | 86.900         | 86.736              | a                   | 86.462         | 86.458              | 86.079 85.587 85.594 84.986 a       |
| 22 | 87.827         | 87.772         | 87.608              | a                   | 87.335         | b                   | 86.952 86.460 86.458 85.859 a       |
| 23 | 88.699         | 88.644         | 88.480              | 88.473              | 88.206         | b                   | 87.824 87.332 b 86.731 a            |
| 24 | 89.571         | 89.516         | 89.352              |                     | 89.078         | b                   | 88.696 88.204 b 87.603 a            |
| 25 | 90.442         | 90.388         | 90.223              |                     | 89.950         | 89.964              | 89.567 89.076 b 88.476 88.473       |
| 26 | 91.314         | 91.259         | 91.095              | 91.097              | 90.821         | b                   | 90.439 89.947 89.964 89.347         |
| 27 | 92.185         | 92.130         | 91.966              | 91.966              | 91.693         | b                   | 91.310 90.819 b 90.219              |
| 28 | 93.055         | 93.001         | 92.837              |                     | 92.564         | 92.577              | 92.181 91.690 b 91.090 91.097       |
| 29 | 93.926         | 93.871         | 93.707              | 93.697              | 93.434         | b                   | 93.052 92.561 92.577 91.962 91.966  |
| 30 | 94.796         | 94.741         | 94.578              | 94.574              | 94.305         | b                   | 93.923 93.432 b 92.833              |
| 31 | 95.666         | 95.611         | 95.448              | 95.452              | 95.175         | b                   | 94.793 94.302 b 93.703 93.697       |
| 32 | 96.536         | 96.481         | 96.317              | 96.322              | 96.045         | b                   | 95.663 95.173 b 94.574 94.574       |
| 33 | 97.405         | 97.351         | 97.187              |                     | 96.914         | 96.925              | 96.533 96.043 b 95.444 95.452       |
| 34 | 98.274         | 98.220         | 98.056              |                     | 97.783         | 97.789              | 97.402 96.912 96.925 96.314 96.322  |
| 35 | 99.143         | 99.088         | 98.925              | 98.923              | 98.652         | c d                 | 98.271 97.782 97.789 97.184         |
| 36 | 100.011        | 99.957         | 99.793              | 99.803              | 99.521         | c d                 | 99.140 98.651 c d 98.053            |
| 37 | 100.879        | 100.825        | 100.661             | 100.672             | 100.389        | c d                 | 100.009 99.520 c d 98.922 98.923    |
| 38 | 101.747        | 101.693        | 101.529             | 101.538             | 101.257        | c d                 | 100.877 100.388 c d 99.791 99.803   |
| 39 | 102.614        | 102.560        | 102.397             | b                   | 102.125        | c                   | 101.745 101.256 c d 100.659 100.672 |
| 40 | 103.481        | 103.427        | 103.264             | b                   | 102.992        | c                   | 102.612 102.124 c 101.528 101.538   |
| 41 | 104.348        | 104.294        | 104.131             | b                   | 103.859        | c                   | 103.479 102.991 c 102.395 b         |
| 42 | 105.214        | 105.160        | 104.997             | b d                 | 104.726        | c                   | 104.346 103.858 c 103.263 b         |
| 43 | 106.080        | 106.026        | 105.863             | b d                 | 105.592        | c                   | 105.212 104.725 c 104.130 b         |
| 44 | 106.945        | 106.891        | 106.728             | b d                 | 106.458        | c                   | 106.078 105.591 c 104.997 b d       |
| 45 | 107.810        | 107.756        | 107.594             | b d                 | 107.323        | c                   | 106.944 106.457 c 105.863 b d       |
| 46 | 108.675        | 108.621        | 108.458             | b d                 | 108.188        | c                   | 107.809 107.323 c 106.729 b d       |
| 47 | 109.539        | 109.485        | 109.323             | b d                 | 109.052        | c                   | 108.674 108.188 c 107.594 b d       |
| 48 |                |                |                     |                     |                |                     |                                     |
| 49 |                |                |                     |                     |                |                     |                                     |

a : se superpose aux raies  $\text{QR}_3$  de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$   
b : se superpose aux raies  $\text{QR}_0$  et  $\text{QR}_3$  de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$   
c : se superpose aux raies  $\text{QR}_2$  de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$   
d : se superpose aux raies de la bande  $\nu_4$

obtenues, diffèrent légèrement de celles des micro-ondes qui sont  $6,04.10^{-7}$  et  $6,6.10^{-6}$  respectivement, tout en étant compatibles avec elles.

b)-  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

Il restait encore sur le spectre expérimental de nombreuses raies à identifier. Nous les avons attribuées à  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ , car leurs intensités étaient plus faibles que celles dues à  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  et elles se regroupaient en plusieurs séries de façon similaire. En suivant chacune de ces séries vers les J faibles (à la fois pour les branches  $Q_P$  et  $Q_R$ ), nous avons remarqué qu'elles se rapprochaient des raies d'une série de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  jusqu'à se confondre pour les premiers J. Il était alors logique d'attribuer le même K à ces deux séries convergentes et le même J aux raies se superposant ; ainsi, nous expliquons l'absence apparente des branches  $Q_{Q_K}$  de  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  : elles sont presque en coïncidence avec celles de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ .

Nos attributions ont encore été vérifiées et complétées par les relations de combinaison de BLASS-EDWARDS<sup>(30)(31)</sup>.

Parmi toutes les raies identifiées, nous en avons choisi 170, assez fines pour connaître leurs fréquences avec une bonne précision ; elles nous ont permis de calculer les constantes de cette bande avec un écart quadratique moyen sur la fréquence des raies de  $0,011 \text{ cm}^{-1}$ . Les

valeurs ainsi obtenues des paramètres sont rassemblées dans le tableau XV. Les fréquences observées et calculées sont consignées dans le tableau XVII.

#### VIII-4 - Discussion des résultats

A partir de toutes les constantes ainsi déterminées, nous avons recalculé le spectre à l'aide d'un programme SYMTOP dû à G. GRANER. Pour que cette reconstitution soit tout à fait fidèle, nous avons, d'une part superposé les bandes des deux variétés isotopiques de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , et d'autre part, fait intervenir le recouvrement avec  $\nu_4$  vers les fréquences élevées: pour cela nous avons ajouté à SYMTOP le programme FERCOR signalé au chapitre précédent, en mettant des coefficients appropriés aux intensités de ces bandes (un rapport, intensité de  $\nu_1$  / intensité de  $\nu_4$ , de l'ordre de 6 nous a semblé convenable).

Comme on peut en juger sur les figures 14 a b c, l'accord est bon entre le spectre reconstitué et le spectre expérimental.

Depuis longtemps, ADEL et BARKER<sup>(47)</sup> et d'autres auteurs après eux, ont déclaré que l'intensité de la composante parallèle de  $2\nu_5$ , anormalement forte d'après eux, s'expliquerait par une forte résonance de Fermi entre  $2\nu_5$  et  $\nu_1$ . Or, cette étude montre que  $\nu_1$  n'a pas d'anomalies rotationnelles visibles et que les constantes de distorsion centrifuge

FIGURE 14

BANDE D'ABSORPTION  $\nu_1$  DE  $\text{CH}_3\text{Cl}$  : SPECTRES OBSERVES  
ET CALCULES

Longueur de cuve : 1 m

Pressions : 10 ; 2 ; 0,8 ; 10 Torr successivement

Pour tout le spectre, le spectre expérimental est au-dessus du spectre calculé.

Les raies des deux bandes de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  sont indiquées.

Dans la région des basses fréquences (a), le calcul n'a pas tenu compte des raies marquées d'un X qui appartiennent à  $2\nu_5$ . Dans la région des hautes fréquences (c), les deux spectres, calculé et observé, comportent une partie de la bande  $\nu_4$  perpendiculaire : pour montrer son influence, la série  $P_{P_4}^-$  a été marquée d'un X et la série  $P_{P_3}^-$  d'un + entre 2997 et  $3004\text{ cm}^{-1}$ . Au-delà, la plupart des raies appartiennent à  $\nu_4$ .

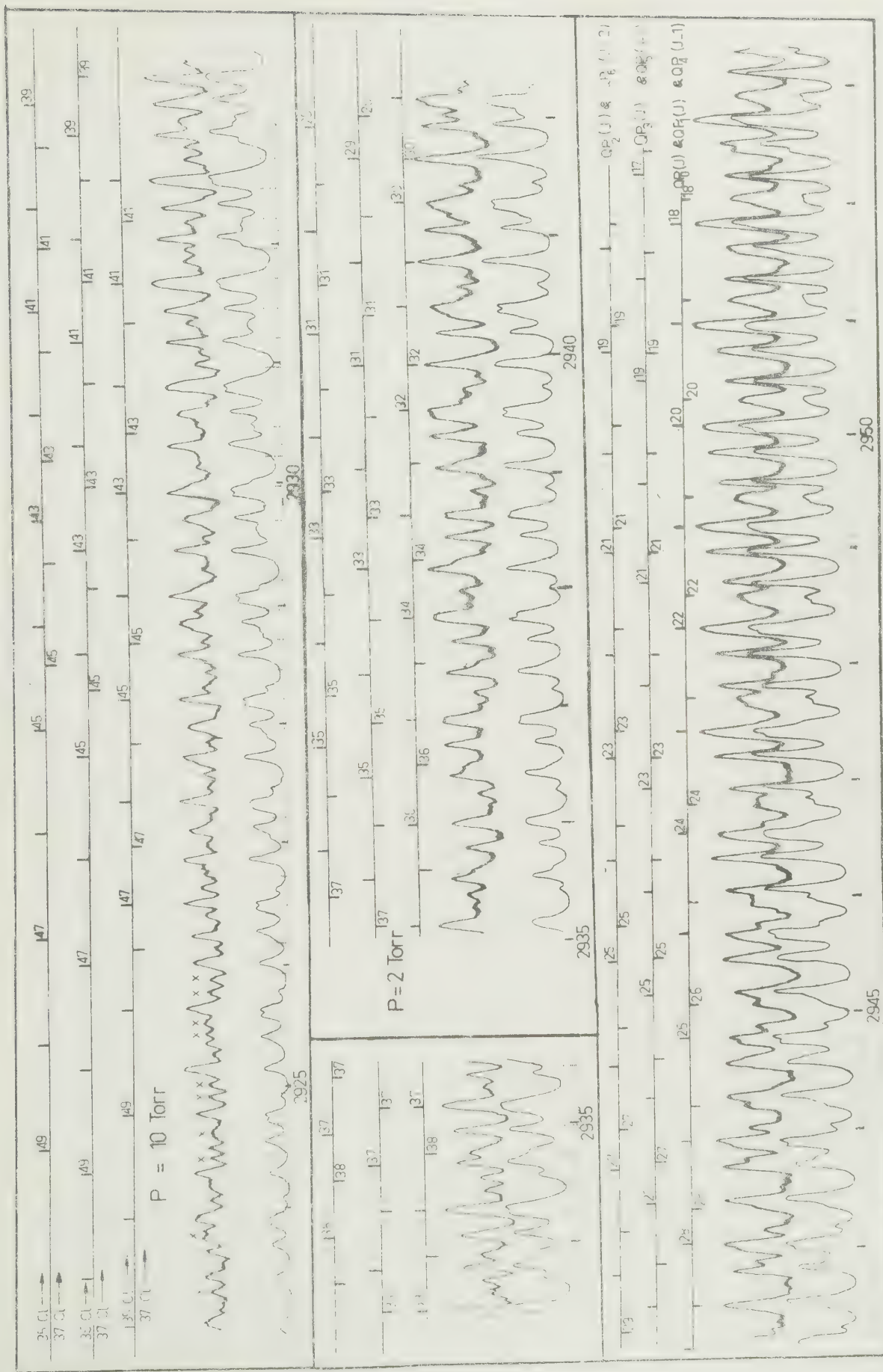


FIGURE 14 a

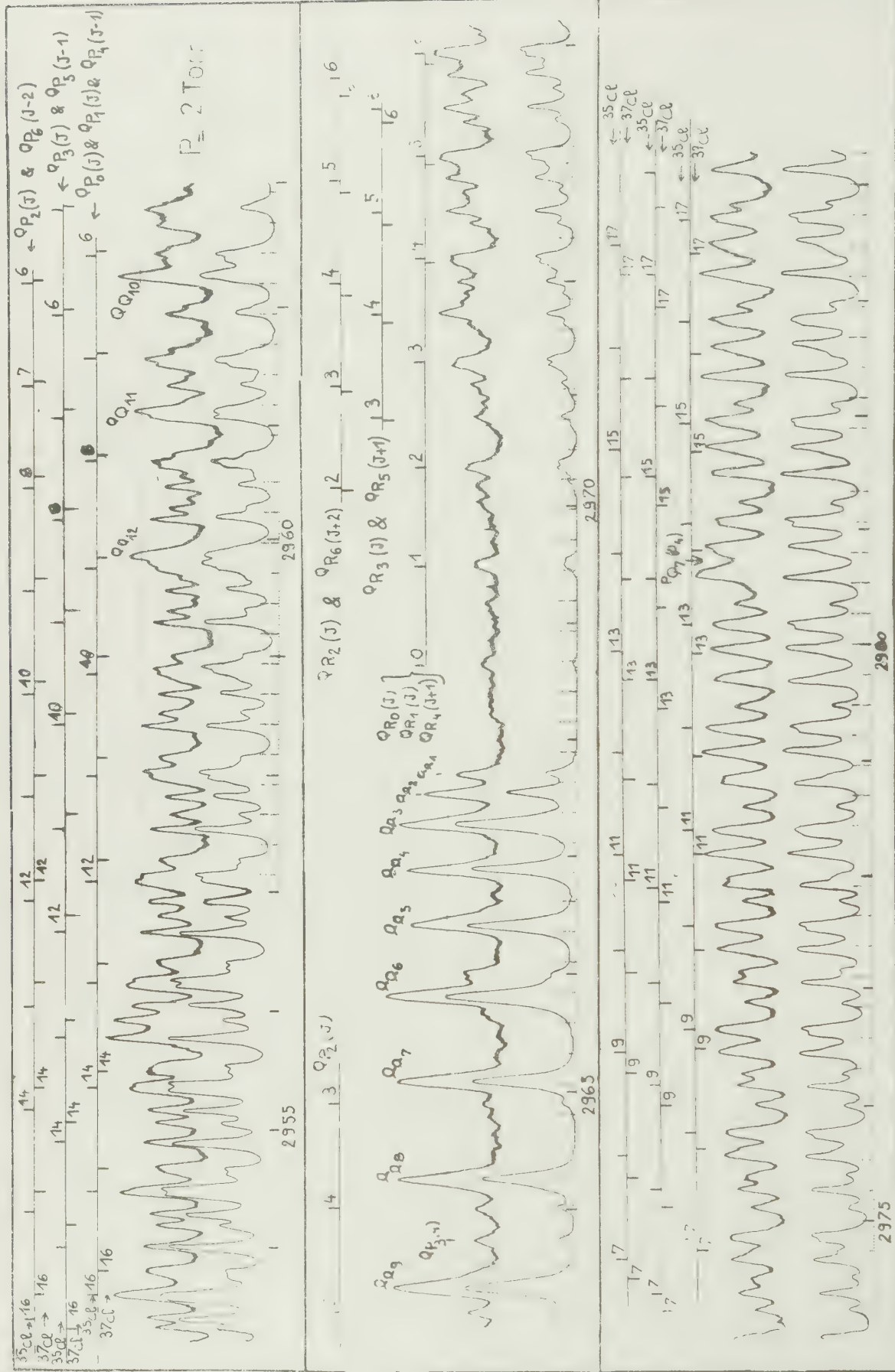


FIGURE 14 b

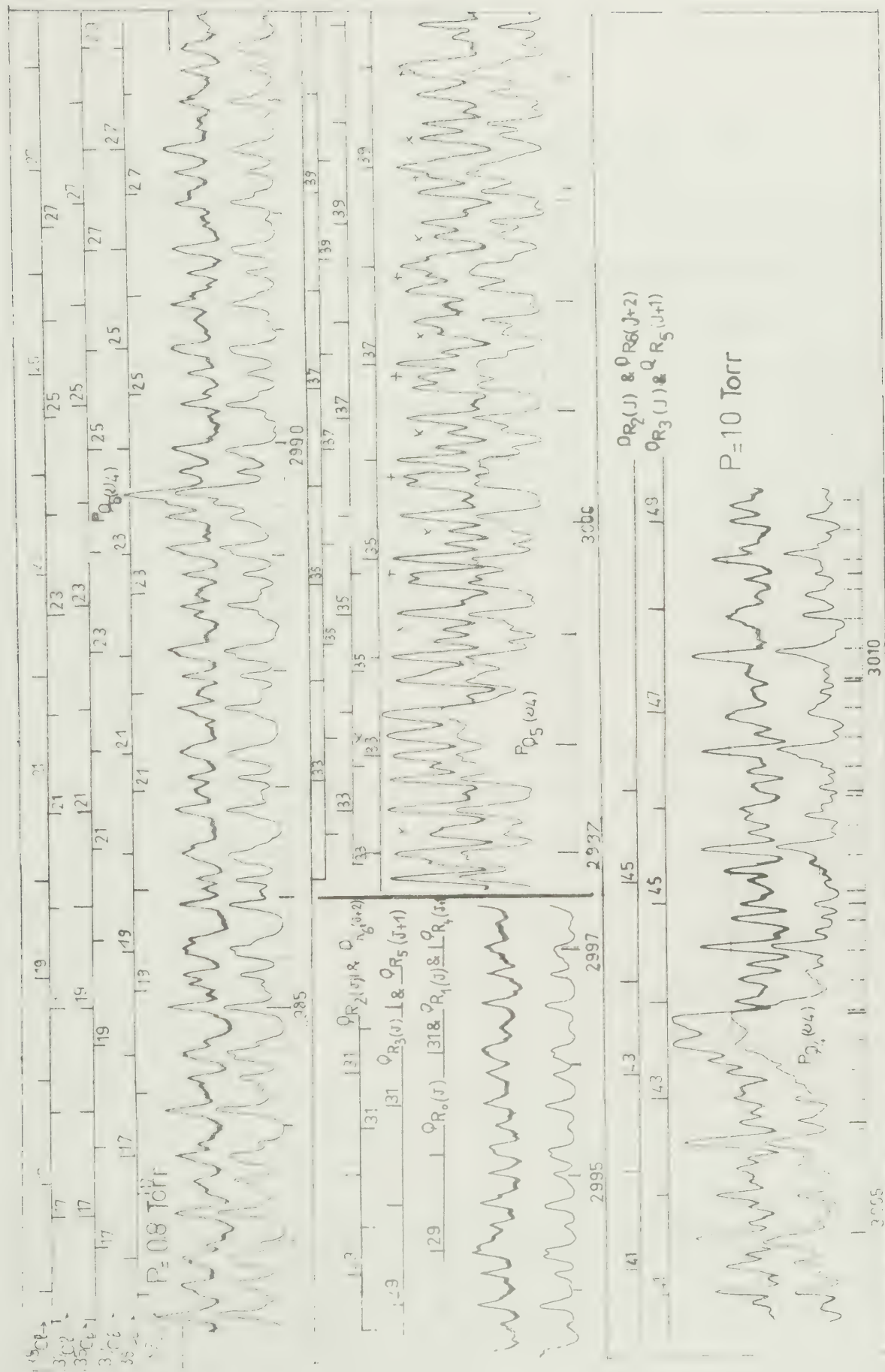


FIGURE 14 C

sont raisonnables :  $D'_J$ ,  $D'_K$  et  $D'_{JK}$  dans l'état excité diffèrent seulement de 1, 2 et 5 % respectivement de leur valeur dans l'état fondamental.

Malgré tout pour conclure de façon tout à fait convaincante que  $\nu_1$  n'est pas sensiblement perturbé par  $2\nu_5$ , il nous fallait enregistrer cette dernière bande : après un premier dépouillement<sup>(48)</sup>, il est apparu qu'elle présentait d'importantes anomalies dans sa structure rotationnelle<sup>†</sup>. Nous avons essayé de mettre les fréquences de 207 raies identifiées dans un calcul de moindres carrés utilisant une formule du type (2-10). L'écart quadratique moyen sur les fréquences des raies était de  $0,055 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est bien supérieur à l'erreur expérimentale et à ce qu'on a obtenu ici pour  $\nu_1$  ( $0,009 \text{ cm}^{-1}$ ). Les constantes obtenues par ce calcul sont :

$$\nu_0 = 2879,28 \text{ cm}^{-1}; \quad B' - B'' = 0,0048 \text{ cm}^{-1}, \quad A' - A'' = -0,0732 \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_J = 1,48 \cdot 10^{-6} \quad ; \quad D'_{JK} = -2,14 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad D''_K - D'_K = 2,09 \cdot 10^{-4}$$

$B''$ ,  $D''_J$  et  $D''_{JK}$  étaient fixées aux valeurs des micro-ondes.

Donc, contrairement à ce qu'on constate pour  $\nu_1$ , les variations  $(D'_J - D''_J)$ ,  $(D'_{JK} - D''_{JK})$  et  $(D'_K - D''_K)$  sont ici très importantes, de même que  $(B' - B'')$  qu'on attendait de l'ordre de 0,0032 d'après la valeur de  $B_5$  donnée par de JONGH et DIJKERMAN<sup>(41)</sup>.

---

<sup>†</sup> Voir le chapitre suivant pour le traitement plus complet de  $2\nu_5$ .

On peut alors envisager deux hypothèses :

1/- le couplage entre les états  $v_1$  et  $2v_5$  est négligeable et les anomalies trouvées dans  $2v_5$  sont entièrement dues à une interaction du niveau  $2v_5$  avec un troisième niveau. Cette hypothèse semble compatible avec l'intensité de  $2v_5$  qui, étant de 5 à 7 fois plus faible que celle de  $v_1$ , n'est pas nécessairement trop importante<sup>+</sup>.

2/- ou bien le couplage entre les états  $v_1$  et  $2v_5$  est très fort et sépare donc considérablement ces niveaux. Le niveau  $2v_5$  se trouverait alors rapproché d'un troisième niveau avec lequel il aurait une faible interaction, laquelle serait suffisante pour modifier fortement sa structure rotationnelle.

Nous sommes tout à fait en faveur de la première hypothèse, car admettre la seconde, c'est-à-dire une forte résonance entre  $v_1$  et  $2v_5$ , voudrait dire que  $v_1$  conserve une allure non perturbée et que les constantes "effectives" obtenues sont très différentes de leurs valeurs vraies. Cet effet devrait être particulièrement sensible sur les constantes de distorsion centrifuge, or il n'en est rien : nous obtenons des valeurs probablement vraies puisqu'elles sont très proches de celles de l'état fondamental.

---

<sup>+</sup> Il nous semble intéressant de signaler que dans un cas similaire, celui du monofluoroacétylène, REICHMAN et al. (57) ont conclu qu'il n'y avait pas de résonance de Fermi sensible entre  $v_3$  et  $2v_4$  bien que cette dernière bande semblait, elle aussi, trop intense pour une bande harmonique.

Nous pensons donc qu'il n'est pas possible de considérer la résonance de Fermi entre  $\nu_1$  et  $2\nu_5$  comme le phénomène essentiel dans cette région ; pour essayer d'expliquer l'allure perturbée de  $2\nu_5$ , nous avons entrepris une étude plus poussée de cette bande et de sa perturbatrice supposée, que nous exposons dans le chapitre suivant.

IX - ETUDE DES BANDES  $2\nu_5$  ET  $\nu_2 + \nu_5$

IX-1 - Introduction

Depuis l'article de DI LAURO et MILLS<sup>(49)</sup>, nous savons que les halogénures de méthyle possèdent deux vibrations de fréquences assez proches,  $\nu_2$  et  $\nu_5$  susceptibles d'interagir par une résonance de Coriolis suivant X-Y. Les calculs et les essais d'interprétation des références<sup>(49)</sup> et (50) montrent que pour  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CD}_3\text{Br}$ , le coefficient de Coriolis  $\xi_{2,5}^y$  intervenant dans le terme d'interaction est compris entre 0,45 et 0,70 ; il ne semble donc pas déraisonnable d'admettre le même genre de valeurs pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Malheureusement, les études des bandes  $\nu_2$  et  $\nu_5$  n'ont pas été poussées assez loin, tant en infrarouge<sup>(42)</sup> qu'en micro-ondes<sup>(41)</sup>, pour détecter cette résonance dans le chlorure de méthyle. Cependant, comme la théorie montre que le même type de résonance est possible entre  $\nu_2 + \nu_5$  et  $2\nu_5$  ( $A_1$ ), avec des constantes d'interaction du même ordre, il apparaît normal d'invoquer une résonance de ce type pour expliquer la structure de  $2\nu_5$ .

Nous analyserons d'abord la bande  $2\nu_5$  parallèle. Nous serons amenés à résoudre la bande voisine  $\nu_2 + \nu_5$  ; nous montrerons ensuite que la résonance de Coriolis entre ces deux bandes permet d'expliquer un certain nombre de leurs propriétés et de compléter l'attribution de leurs raies.

## IX-2 - Dispositif expérimental

Les premiers spectres de  $2\nu_5$  et de  $\nu_2 + \nu_5$  ont été effectués avec notre spectromètre de type SISAM décrit précédemment. Les réseaux sont ici utilisés dans le septième ordre, la limite de résolution est de l'ordre de  $0,031 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons ainsi pu mettre en évidence les caractéristiques principales des deux bandes. Il a toutefois semblé intéressant, compte tenu de la complexité du problème, d'utiliser des spectres à très haute résolution obtenus avec le spectromètre à transformée de FOURIER de CONNES et PINARD<sup>(51)(52)</sup>. La limite de résolution, dans les spectres utilisés, était de  $0,0073 \text{ cm}^{-1}$  (différence de marche maximale : 1 mètre), mais la largeur Doppler des raies était d'environ  $0,0085 \text{ cm}^{-1}$ . Il fonctionnait ici dans des conditions un peu anormales, puisque sa séparatrice en Infrasil était complètement opaque au-dessous de  $2740 \text{ cm}^{-1}$  et présentait déjà une certaine absorption dans la région qui nous concerne ; de plus, il n'était pas sous vide et nous avons dû tenir compte de la correction d'indice de l'air (toutes les fréquences données dans cet article sont rapportées au vide).

Les pressions et les longueurs des cuves utilisées sont indiquées dans le tableau XVIII. Ce tableau permet d'apprécier grossièrement les intensités relatives des bandes en présence, et à titre de comparaison, on peut se référer également aux pressions utilisées pour  $\nu_1$  (VIII-2) et  $\nu_4$  (VII-2).

TABLEAU XVIII

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

| Bande                          | Région<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Spectromètre | Longueur<br>(mètres) | Pression<br>(Torr) | P x L<br>(Torr.m) |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| $2\nu_5$                       | 2845 - 2922                    | SISAM        | 1                    | 10                 | 10                |
|                                | 2840 - 2920                    | T.F.         | 12                   | 1                  | 12                |
| $2\nu_5$ et<br>$\nu_2 + \nu_5$ | 2815 - 2845                    | SISAM        | 8                    | 6                  | 48                |
| $\nu_2 + \nu_5$                | 2720 - 2815                    | SISAM        | 8                    | 40                 | 320               |
|                                | 2740 - 2820                    | T.F.         | 12                   | 15                 | 180               |

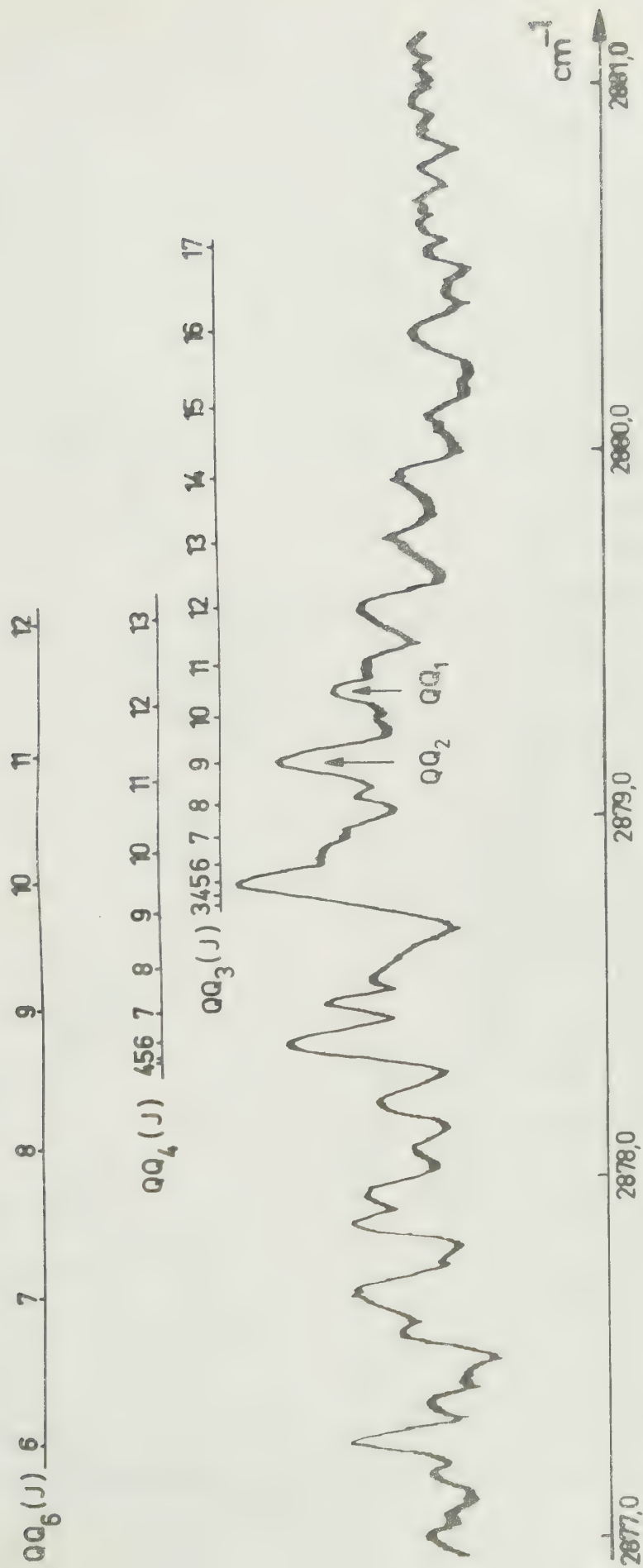
### IX-3 - Description du spectre de $2\nu_5$ parallèle

---

Le travail antérieur de PICKWORTH et THOMPSON<sup>(44)</sup>, effectué avec une limite de résolution de l'ordre de  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  permet de repérer aisément l'amas de branches  ${}^Q Q_K$  (voir la figure 16), sans toutefois donner la numérotation en K. Sur le spectre obtenu avec le SISAM (Fig. 15), nous avons rapidement identifié les branches  ${}^Q Q_1$ ,  ${}^Q Q_2$  et  ${}^Q Q_3$ , cette dernière étant toutefois moins intense que prévu. Les branches de K plus élevé sont indiscernables à première vue, ce qui laisse supposer des perturbations.

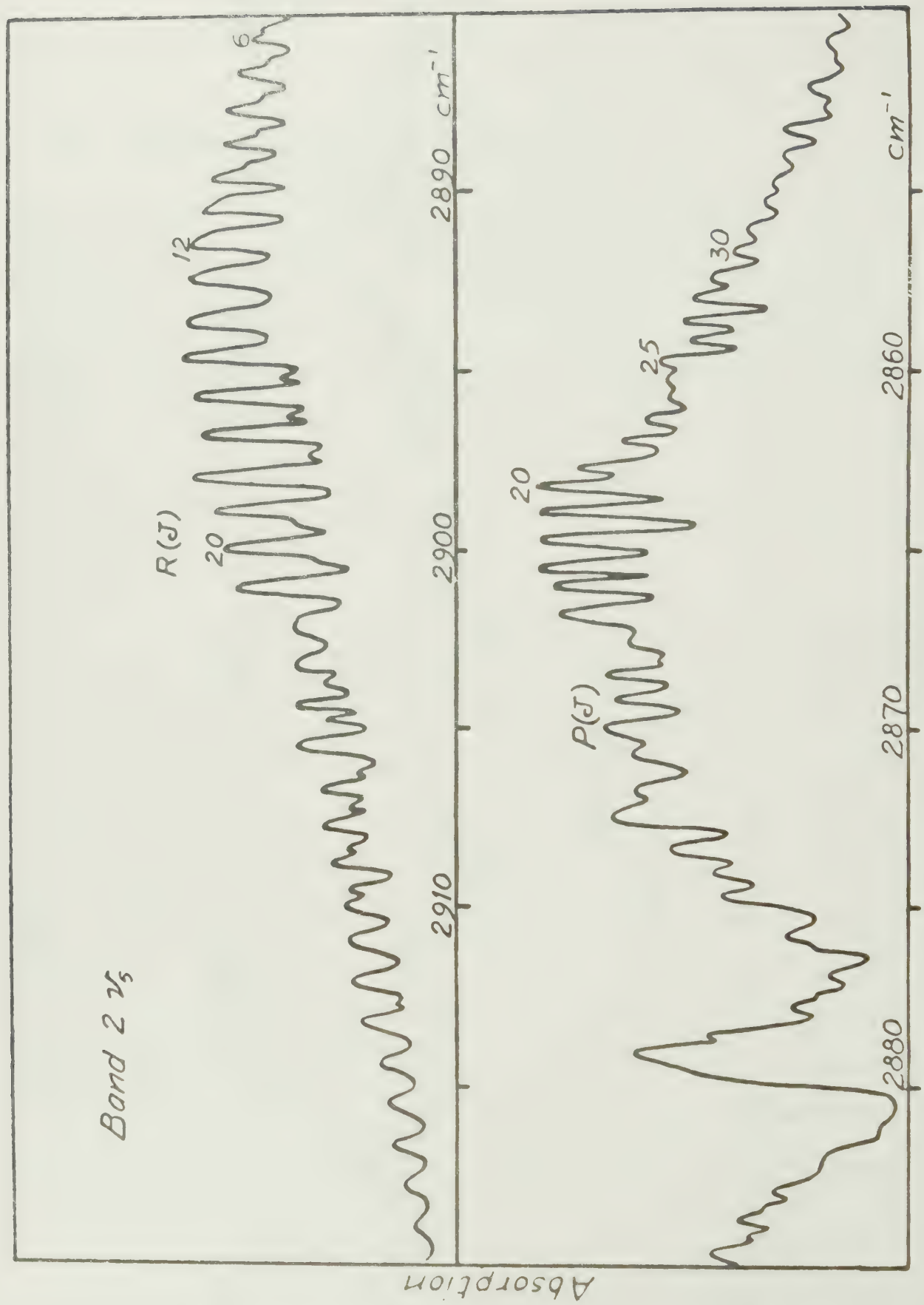
Par les relations de combinaison, on parvient à identifier les premières raies des branches  ${}^Q P_K(J)$  et  ${}^Q R_K(J)$  pour  $K = 0,1,2,3$  puis ces séries complètes par continuité. Il s'avère alors, en revenant aux branches Q, que celles-ci sont plus étalées qu'il n'est usuel, l'étalement semblant croître avec K. Le spectre TF (Fig. 17) de cette région, où les branches  ${}^Q Q$  sont presque totalement résolues en J, permet de confirmer ces attributions avec précision ; toutefois, l'extrême densité du spectre ( $31$  raies pointables par  $\text{cm}^{-1}$ ) rend difficile la poursuite de l'identification des raies de K plus élevé sans l'aide d'une théorie donnant la variation de  $(B' - B'')$  effectif avec K. Comme nous le verrons, c'est en considérant la résonance de Coriolis suivant X-Y avec  $\nu_2 + \nu_5$  que les identifications ont pu être poursuivies. Signalons que les transitions dues

Fig. 15



$\text{CH}_3\text{Cl}$ , Bande  $2\nu_5$  - Spectromètre S.I.S.A.M. -  $p = 10$  Torr,  $L = 1$  m

Fig. 16



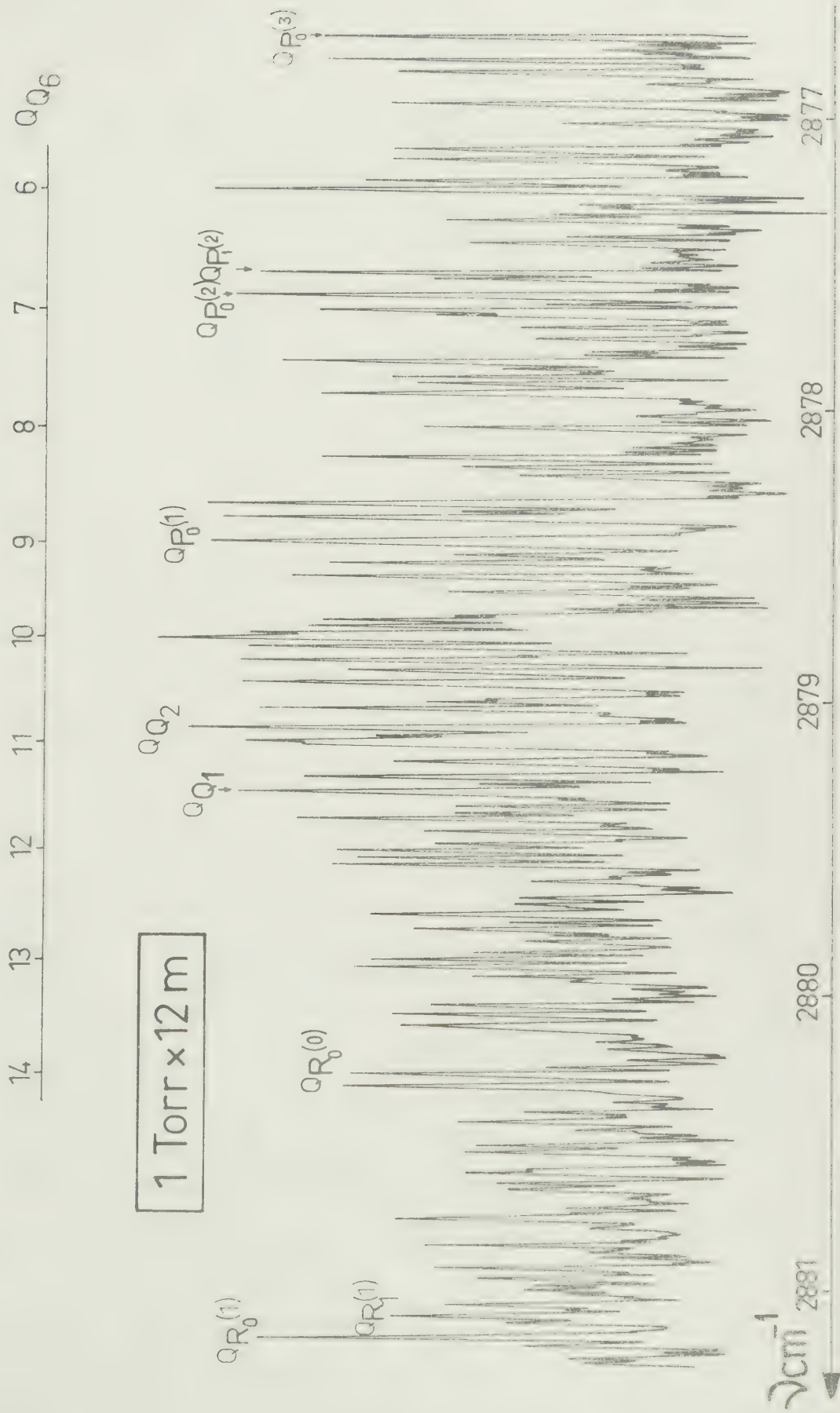
REF. 44--Parallel band  $2\nu_5$  at  $3.5\ \mu$ .

17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

1 Torr x 12 m



$\text{CH}_3\text{Cl}$  - 2.5 Spectromètre par transformation de Fourier.

à la variété isotopique  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  se trouvent mêlées aux précédentes, les origines des deux bandes étant très proches. Les relations de combinaison précitées (§ VI-8) permettent de distinguer ces deux types de raies, car les constantes rotationnelles des deux variétés sont assez différentes.

#### IX-4 - Description de $\nu_2 + \nu_5$

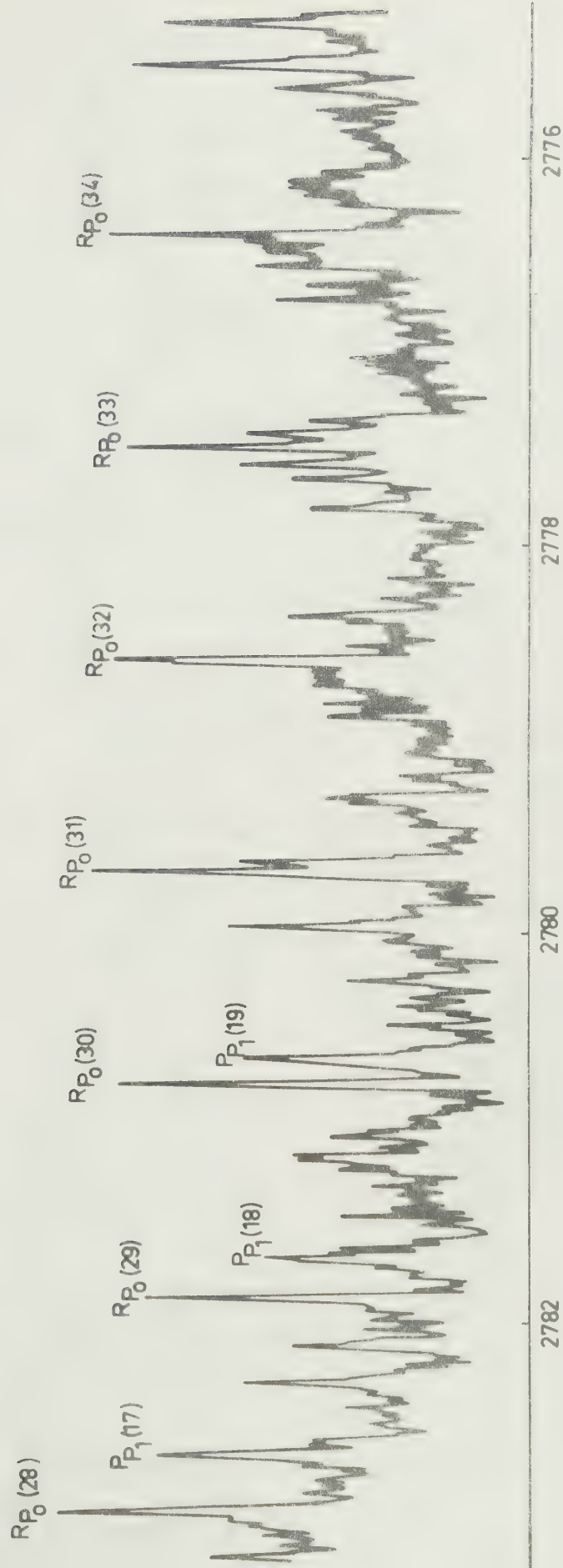
Cette bande perpendiculaire avait déjà été signalée par JONES, POPPLEWELL et THOMPSON<sup>(34)</sup> qui avaient numéroté huit branches Q, de  $^R Q_1$  à  $^P Q_6$  : comme la faible résolution de leur spectromètre ne permettait pas d'observer les branches P et R, cette numérotation restait à vérifier. Nos spectres présentent un aspect assez différent du fait de la plus grande résolvançe des appareils utilisés, ce qui a facilité les attributions, comme pour la bande  $2\nu_5$ .

Les séries  $^P P_K(J)$  sont aisément reconnaissables. La distance de deux raies de J consécutifs vaut approximativement  $2B$  soit environ  $0,9 \text{ cm}^{-1}$  pour les J faibles ; elle croît jusqu'à atteindre  $1,1 \text{ cm}^{-1}$  pour les J élevés. Les relations de combinaison permettent de relier les raies de ces séries aux raies résolues des branches  $^P Q_K(J)$ .

D'une façon générale, considérons les séries de raies :  $\dots ^P P_3(J), ^P P_2(J), ^P P_1(J), ^R P_0(J), ^R P_1(J), ^R P_2(J) \dots$ . Dans un spectre classique, la

Fig. 18

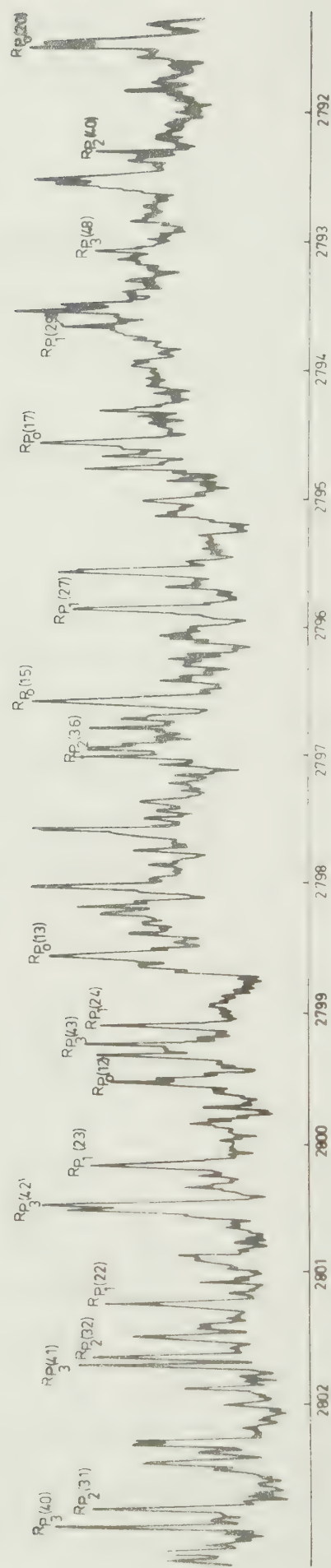
15 Torr x 12m



$\text{CH}_3\text{Cl } \nu_2 + \nu_5$  Spectre T.F.

Fig. 19

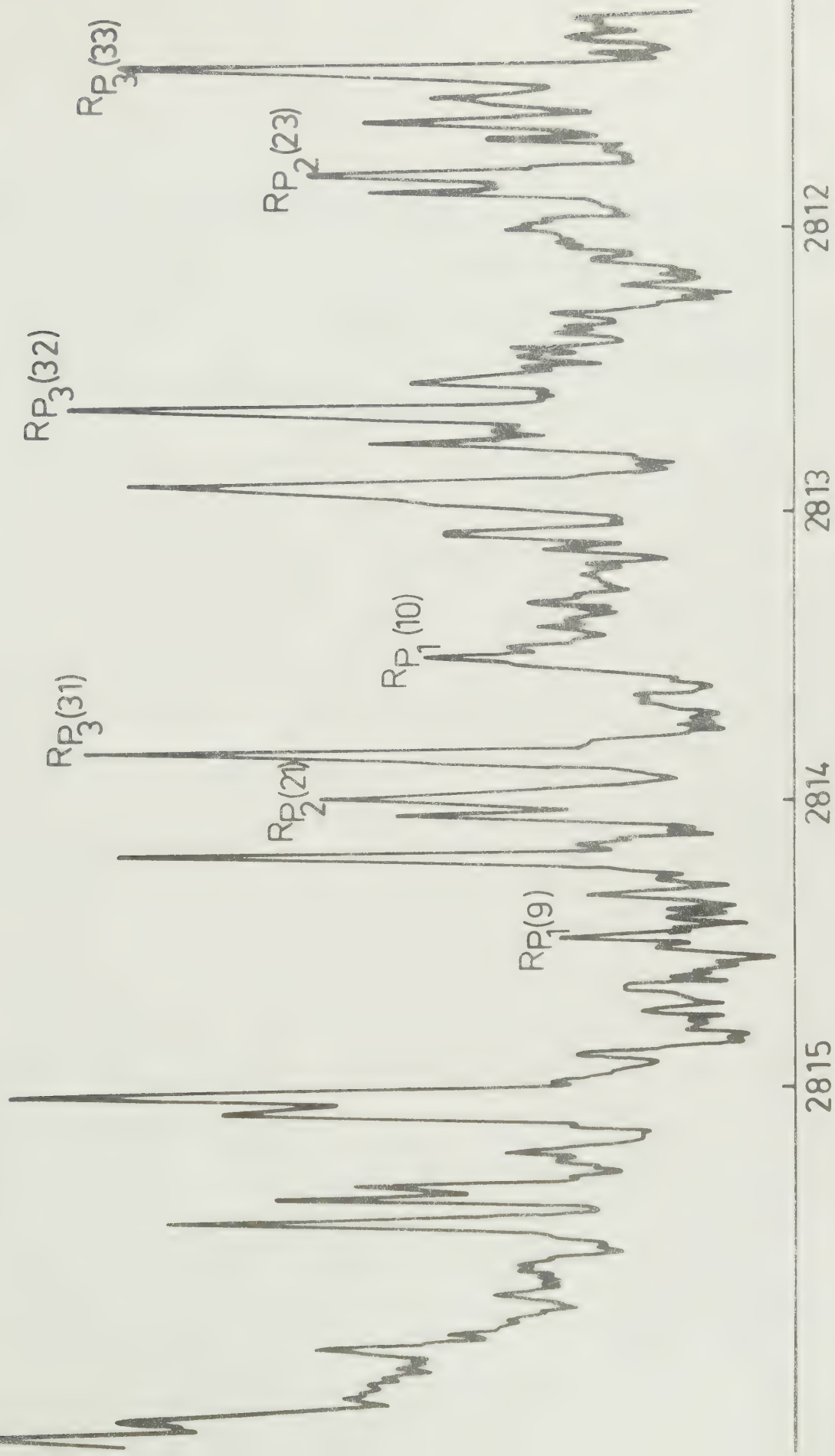
15 Torr x12m



$\text{CH}_3\text{Cl}$   $\nu_2 + \nu_5$  Spectre T.F.

Fig. 20

15 Torr x 12m



$\text{CH}_3\text{Cl } \nu_2 + \nu_5$  Spectre T.F.

distance entre deux raies de même J, appartenant à deux séries consécutives varie lentement et sans présenter de discontinuité. D'autre part, la distance entre deux raies de J consécutifs au sein d'une même série est approximativement la même quand on passe d'une série à la suivante. Mais si les séries  ${}^P P_K(J)$  sont intenses, en revanche les séries  ${}^R P_K(J)$  sont généralement peu visibles. Or, dans notre cas, nous avons rencontré, au-delà de la série  ${}^P P_1$ , des séries ayant le même comportement que les séries  ${}^P P$ , c'est-à-dire des écartements faibles pour les fréquences élevées (environ  $0,9 \text{ cm}^{-1}$ ), croissant pour les fréquences plus basses jusqu'à atteindre  $1,2 \text{ cm}^{-1}$ . Malgré l'intensité de ces séries, bien plus grande qu'on ne s'y attend pour un spectre normal, on est donc conduit à les assimiler aux séries  ${}^R P_K(J)$ . A titre d'exemple, les figures 18, 19 et 20 montrent l'aspect du spectre observé vers  $2780$ ,  $2800$  et  $2815 \text{ cm}^{-1}$  respectivement ; dans ces régions les séries  ${}^R P_K(J)$  sont beaucoup plus intenses que ne le laisse prévoir un calcul classique sans perturbations.

Toutefois, on aurait pu songer à expliquer ces anomalies par une erreur de numérotation en K. L'alternance ternaire étant très visible, seul un décalage de 3 unités sur K était envisageable. Après différents essais en décalant le centre de bande de  $\pm 36 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons été amenés à confirmer la numérotation de la référence<sup>(34)</sup>.

# IX-5 - Résonance de Coriolis suivant X-Y

Nous avons alors pensé que l'hypothèse d'une résonance de Coriolis suivant X-Y entre  $2\nu_5$  parallèle et  $\nu_2 + \nu_5$  pourrait expliquer ces anomalies d'intensité. Les niveaux en cause ont la même valeur de J mais des valeurs différentes de K. Ce sont :

- niveau  $\nu_2 = 0$  ,  $\nu_5 = 2$  , J, K,  $\ell_2 = 0$  (niveau  $^Q E$ )
- niveau  $\nu_2 = 1$  ,  $\nu_5 = 1$  , J, K+1,  $\ell_2 = 1$  (niveau  $^R E$ )
- niveau  $\nu_2 = 1$  ,  $\nu_5 = 1$  , J, K-1,  $\ell_2 = -1$  (niveau  $^P E$ )

En faisant  $A' = A''$ ,  $B' = B''$ , et en négligeant la distorsion centrifuge, les énergies de ces niveaux sont données par les formules suivantes, où  $\nu_{//}$  et  $\nu_{\perp}$  représentent respectivement les origines de la bande parallèle et de la bande perpendiculaire :

- niveau  $^Q E = \nu_{//} + (A-B)K^2 + BJ(J+1)$
- niveau  $^R E = \nu_{\perp} + (A-B)(K+1)^2 - 2A\zeta_{eff}(K+1) + BJ(J+1)$
- niveau  $^P E = \nu_{\perp} + (A-B)(K-1)^2 + 2A\zeta_{eff}(K-1) + BJ(J+1)$

On a pris les valeurs approximatives suivantes :

$$A = 5,14 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad B = 0,44 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \nu_{//} = 2879,2 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \nu_{\perp} = 2803,3 \text{ cm}^{-1} ,$$

$$\zeta_{eff} = -0,27 \quad (\text{valeur déduite des références }^{(44)} \text{ et }^{(34)}).$$

On obtient alors les différences suivantes entre les niveaux :

$$Q_E - R_E = 68,42 - 12,18 \text{ K}$$

$$Q_E - P_E = 68,42 + 12,18 \text{ K}$$

La première quantité peut s'annuler pour  $K = 5,6$  ; par contre, la seconde ne peut pas s'annuler. Il apparaît donc qu'il doit y avoir une perturbation importante dans la région des branches  $Q_{Q_5}$  et  $Q_{Q_6}$  de  $2\nu_5$  et  $R_{Q_5}$  et  $R_{Q_6}$  de  $\nu_2 + \nu_5$ .

La résonance de Coriolis du type X-Y entre deux bandes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire, d'une toupie symétrique a déjà été étudiée : AMAT et NIELSEN<sup>(53)</sup> ont suggéré qu'une telle résonance intervenait entre  $\nu_3$  et  $\nu_6$  du cyanure de méthyle ; DI LAURO et MILLS<sup>(49)</sup> ont pu reproduire des spectres à basse résolution de plusieurs halogénures de méthyle en tenant compte de cette résonance : nous nous référons souvent à cette étude. Récemment DILLING et PARKER<sup>(54)</sup> et BLASS<sup>(55)</sup> ont précisé certains points théoriques.

Dans tous les cas précédents, il s'agit de bandes fondamentales  $\nu_n$  et  $\nu_t$  de molécules du groupe  $C_{3v}$ . Les trois niveaux qui interagissent sont :

$$\nu_n = 1, \quad \nu_t = \ell_t = 0, \quad k, \quad J$$

$$\nu_n = 0, \quad \nu_t = 1, \quad \ell_t = +1, \quad k+1, \quad J$$

et  $\nu_n = 0, \quad \nu_t = 1, \quad \ell_t = -1, \quad k-1, \quad J$

Pour chaque valeur de J et k, il faut donc diagonaliser une matrice qui en général est d'ordre 3.

Dans le problème qui nous intéresse, où interviennent des combinaisons binaires de  $v_n$  et  $v_t$ , on constate que 6 niveaux interagissent, à savoir :

$$\begin{array}{lll}
 \tau_1 & v_n = 1, \quad v_t = l_t = 1, \quad k+1, J & (v_2 + v_5 \quad {}^R E) \\
 \tau_2 & v_n = 0, \quad v_t = 2, \quad l_t = 0, \quad k, J & (2v_5 \quad //) \\
 \tau_3 & v_n = 1, \quad v_t = 1, \quad l_t = -1, \quad k-1, J & (v_2 + v_5 \quad {}^P E) \\
 \tau_4 & v_n = 2, \quad v_t = l_t = 0, \quad k, J & (2v_2) \\
 \tau_5 & v_n = 0, \quad v_t = l_t = 2, \quad k+2, J & (2v_5 \quad {}^P E) \\
 \tau_6 & v_n = 0, \quad v_t = 2, \quad l_t = -2, \quad k-2, J & (2v_5 \quad {}^R E)
 \end{array}$$

Les interactions entre ces niveaux<sup>†</sup> sont schématisés par le schéma ci-dessous (Fig. 21).

Dans cette figure,  $f(J,k) = [J(J+1) - k(k+1)]^{1/2}$  et la constante C vaut  $\sqrt{2} \cdot B \cdot \Omega \cdot \zeta_{2,5}^y$  en reprenant les notations de la référence<sup>(49)</sup>.

<sup>†</sup> Il peut y avoir des interactions supplémentaires, par exemple, la résonance essentielle entre  $\tau_2$ ,  $\tau_5$  et  $\tau_6$  qui fait intervenir la constante  $q_t$  du dédoublement  $l$ .

FIGURE 21

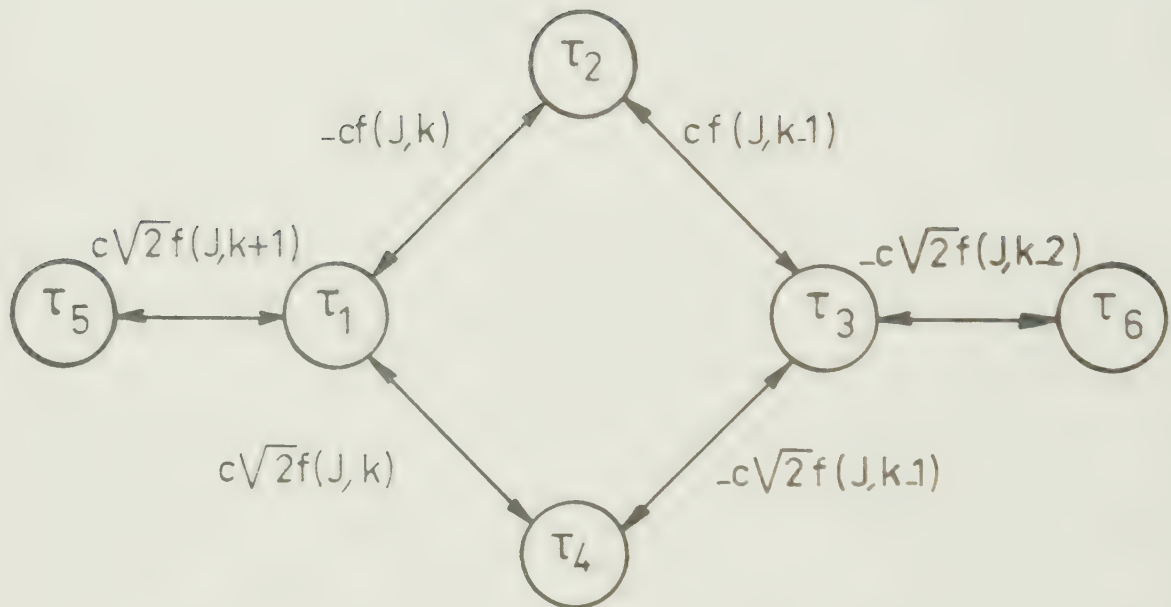


Schéma des niveaux en interaction. La signification des  $\tau_i$  est donnée dans le texte. Dans cette figure,  $f(J,k) = [J(J+1)-k(k+1)]^{1/2}$  et la constante  $C$  vaut  $\sqrt{2B\Omega} \zeta_{2,5}^y$ .

L'étude complète de ce problème exige de diagonaliser des matrices  $6 \times 6$ . Réciproquement, si l'on désire déterminer tous les paramètres du problème, il faut identifier les raies de  $2\nu_2$ ,  $\nu_2 + \nu_5$ ,  $2\nu_5$  parallèle et perpendiculaire .

Le problème que nous avons traité est un problème plus simple : nous nous sommes limités à l'interaction entre  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$ , c'est-à-dire entre  $2\nu_5$  parallèle et  $\nu_2 + \nu_5$ . Il s'agit donc d'une approximation. Elle nous a semblé relativement justifiée car nous nous sommes principalement intéressés à  $2\nu_5$  parallèle, qui n'est influencée directement que par  $\nu_2 + \nu_5$ , comme l'indique le schéma de la figure 21.

#### IX-6 - Calculs et résultats expérimentaux

Le problème, compte tenu des approximations faites, est très similaire à celui de l'interaction de deux fondamentales,  $2\nu_5$  parallèle jouant le rôle de  $\nu_n$  et  $\nu_2 + \nu_5$  celui de  $\nu_t$ . Il s'agit en général de diagonaliser une matrice  $3 \times 3$ , qui se ramène dans certains cas à  $2 \times 2$  ou  $1 \times 1$ <sup>(49)</sup>.

C. ALAMICHEL a écrit un programme de calcul, en FORTRAN, qui donne les fréquences et les intensités des raies des deux bandes en résonance de Coriolis suivant X - Y et trace le spectre reconstitué. La nomenclature des transitions ne pose pas de problème pour K" différent

de 6 si on accepte d'attribuer à une transition perturbée le nom de la raie non perturbée qui apporte la contribution la plus grande. Près du croisement, vers  $K'' = 6$ , nous avons préféré utiliser une notation du type de celle d'AMAT<sup>(56)</sup> soit  $\left[ Q_{R_6}(J) , R_{R_6}(J) \right]_I$  pour la raie de fréquence élevée et  $\left[ Q_{R_6}(J) , R_{R_6}(J) \right]_{II}$  pour la raie de fréquence basse obtenue par l'action de la perturbation sur les raies  $Q_{R_6}(J)$  et  $R_{R_6}(J)$  (Cf. Tableau XXIV). Le calcul des intensités se fait également en utilisant les formules de DI LAURO et MILLS<sup>(49)</sup>. Il fait intervenir les moments de transitions  $M_r$  relatifs à la bande parallèle et  $M_s$  à la bande perpendiculaire. En l'absence de perturbation, l'intensité de  $2\nu_5$  parallèle serait proportionnelle à  $(M_r)^2$  et celle de  $\nu_2 + \nu_5$  à  $(M_s)^2$ . En présence de la perturbation, les intensités sont perturbées d'une manière qui dépend fortement du signe de la quantité  $\zeta_{2,5}^y M_r M_s$ .

Les premiers calculs de fréquences ont été effectués avec les constantes des références<sup>(44)</sup> et (34) et, en ce qui concerne le terme de couplage, avec les valeurs de la référence<sup>(49)</sup> pour  $CH_3F$ . Pour les intensités, en tenant compte des pressions utilisées pour chacun des bandes (Tableau XVIII), nous avons admis au départ que le rapport  $(M_r)^2 / (M_s)^2$  valait environ 40.

a)- Comme il a été précisé plus haut, les séries  $K'' > 3$  n'avaient pu être repérées. Ces prédictions de fréquences nous ont permis de compléter les attributions : nous avons ainsi mis en évidence les séries  $K'' = 4$  et 6 (Tableaux XXI à XXIV).

b)- A l'aide de ces calculs, il a été facile de comprendre pourquoi les raies  $R_{R_6}(J)$  sont visibles contrairement aux autres  $R_{R_K}(J)$  qui sont situées dans la région de la bande  $2\nu_5$  parallèle, 40 fois plus intense et très dense : pour  $K'' = 6$ , le mélange des fonctions d'onde est tel que les deux séries ont une intensité comparable, la sous-bande issue de  $\nu_2 + \nu_5$  "empruntant" son intensité à l'autre sous-bande.

c)- Cette forte résonance entraîne également d'énormes valeurs de  $B'-B''$  pour les sous-bandes de  $K'' = 6$ , de sorte que la sous-bande I a des raies P distantes de  $0,480 \text{ cm}^{-1}$  et des raies R distantes de  $1,3 \text{ cm}^{-1}$  et que c'est à peu près l'inverse pour la sous-bande II (Cf. Tableau XXIV).

Les résultats ci-dessous montrent clairement que l'introduction de la résonance de Coriolis dans nos calculs permet de rendre compte d'une manière raisonnable des écarts entre raies d'une même série pour  $K'' = 6$ .

| Ecart entre raies   | Ecart observé en $\text{cm}^{-1}$ |       | Ecart calculé avec résonance |       | Ecart calculé sans résonance |                 |
|---------------------|-----------------------------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|-----------------|
|                     | sous-bandes :                     |       | sous-bandes :                |       | $2\nu_5$                     | $\nu_2 + \nu_5$ |
|                     | I                                 | II    | I                            | II    |                              |                 |
| $P_6(32) - P_6(33)$ | 0,470                             | 1,134 | 0,535                        | 1,152 | 0,770                        | 0,961           |
| $R_6(32) - R_6(31)$ | 1,296                             | 0,633 | 1,224                        | 0,606 | 0,991                        | 0,795           |

TABLEAU XIX

FREQUENCES DES RAIES DES BRANCHES P DE LA BANDE  $\nu_2 + \nu_5$  de  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$

| J  | $P_{P_4}$ | $P_{P_3}$ | $P_{P_2}$ | $P_{P_1}$ | $R_{P_0}$ | $R_{P_1}$ | $R_{P_2}$ | $R_{P_3}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1  |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 2  |           |           | 2784.804  |           |           |           |           |           |
| 3  |           | 2771.787  | 2783.412  |           |           |           |           |           |
| 4  | 2758.698  | 2770.878  | 2783.006  |           |           |           |           |           |
| 5  | 2757.784  | 2769.974  |           |           |           |           |           |           |
| 6  | 2756.878  | 2769.047  | 2781.176  |           | 2805.310  |           |           |           |
| 7  | 2755.953  | 2768.118  | 2780.254  |           | 2804.377  | 2816.389  |           |           |
| 8  | 2755.024  | 2767.189  | 2779.323  |           | 2803.431  |           |           |           |
| 9  | 2754.078  | 2766.249  | 2778.380  | 2790.446  | 2802.468  | 2814.470  |           |           |
| 10 | 2753.138  | 2765.306  | 2777.421  | 2789.527  | 2801.505  | 2813.508  |           |           |
| 11 | 2752.198  | 2764.347  | 2776.467  | 2788.573  | 2800.545  | 2812.548  |           |           |
| 12 | 2751.235  | 2763.396  | 2775.508  | 2787.607  | 2799.564  | 2811.542  |           |           |
| 13 | 2750.273  | 2762.422  | 2774.534  |           | 2798.569  | 2810.558  |           |           |
| 14 | 2749.314  | 2761.461  | 2773.577  | 2785.645  | 2797.567  | 2809.565  |           |           |
| 15 | 2748.329  | 2760.479  | 2772.567  | 2784.664  | 2796.582  | 2808.543  |           |           |
| 16 | 2747.355  | 2759.490  | 2771.586  | 2783.672  | 2795.568  | 2807.521  |           |           |
| 17 | 2746.364  | 2758.503  | 2770.590  | 2782.676  | 2794.557  | 2806.528  |           |           |
| 18 | 2745.382  | 2757.512  | 2769.579  | 2781.676  | 2793.530  | 2805.464  |           |           |
| 19 | 2744.394  | 2756.521  | 2768.574  | 2780.666  | 2792.500  | 2804.419  | 2816.147  |           |
| 20 |           | 2755.510  | 2767.569  | 2779.647  | 2791.467  | 2803.382  | 2815.081  |           |
| 21 |           | 2754.504  | 2766.544  | 2778.620  | 2790.422  | 2802.326  | 2813.998  |           |
| 22 |           | 2753.475  | 2765.520  | 2777.586  | 2789.375  | 2801.259  | 2812.923  |           |
| 23 |           | 2752.459  | 2764.483  | 2776.554  | 2788.318  | 2800.196  | 2811.814  |           |
| 24 |           | 2751.433  | 2763.441  | 2775.509  | 2787.260  | 2799.118  | 2810.714  |           |
| 25 |           | 2750.395  |           | 2774.460  | 2786.195  | 2798.032  | 2809.609  |           |
| 26 |           | 2749.355  | 2761.341  | 2773.416  | 2785.115  | 2796.950  | 2808.489  |           |
| 27 |           |           | 2760.273  | 2772.353  | 2784.044  | 2795.856  |           |           |
| 28 |           | 2747.271  | 2759.196  | 2771.285  | 2782.965  | 2794.759  | 2806.239  |           |
| 29 |           | 2746.215  | 2758.114  | 2770.222  | 2781.883  | 2793.648  | 2805.105  | 2816.207  |
| 30 |           | 2745.158  | 2757.031  | 2769.159  | 2780.792  | 2792.538  | 2803.963  | 2815.027  |
| 31 |           | 2744.099  | 2755.931  | 2768.103  | 2779.700  | 2791.427  | 2802.817  | 2813.844  |
| 32 |           | 2743.022  |           | 2767.035  | 2778.596  | 2790.302  | 2801.664  | 2812.649  |
| 33 |           | 2741.950  |           | 2765.965  | 2777.494  | 2789.171  |           | 2811.451  |
| 34 |           | 2740.882  |           |           | 2776.393  | 2788.047  | 2799.350  | 2810.246  |
| 35 |           | 2739.803  |           |           | 2775.284  | 2786.911  | 2798.186  | 2809.044  |
| 36 |           | 2738.709  |           |           | 2774.181  |           | 2797.017  | 2807.834  |
| 37 |           | 2737.633  |           |           | 2773.061  |           |           | 2806.625  |
| 38 |           |           |           |           | 2771.938  |           |           | 2805.403  |
| 39 |           |           |           |           | 2770.822  |           | 2794.658  | 2804.180  |
| 40 |           |           |           |           | 2769.703  |           | 2793.474  | 2802.956  |
| 41 |           |           |           |           | 2768.575  |           | 2792.291  | 2801.724  |
| 42 |           |           |           |           | 2767.448  |           | 2791.102  | 2800.506  |
| 43 |           |           |           |           | 2766.320  |           | 2789.907  | 2799.263  |
| 44 |           |           |           |           | 2765.189  |           |           | 2798.032  |
| 45 |           |           |           |           | 2764.060  |           |           | 2796.792  |
| 46 |           |           |           |           | 2762.924  |           |           | 2795.553  |
| 47 |           |           |           |           | 2761.790  |           |           | 27        |

TABLEAU XY

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DES BRANCHES  $P_Q$  DE LABANDE  $\nu_2 + \nu_5$  DE  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ 

| J  | $P_{Q_1}$ | $P_{Q_2}$ | $P_{Q_3}$ | $P_{Q_4}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 3  |           |           | 2774.429  |           |
| 4  |           |           | 2774.400  | 2762.221  |
| 5  |           |           | 2774.363  | 2762.198  |
| 6  |           | 2786.466  | 2774.319  | 2762.157  |
| 7  | 2798.511  | 2786.406  | 2774.281  | 2762.097  |
| 8  | 2798.462  | 2786.349  | 2774.228  | 2762.049  |
| 9  | 2798.394  | 2786.285  | 2774.180  | 2762.011  |
| 10 | 2798.324  | 2786.224  | 2774.120  | 2761.936  |
| 11 | 2798.242  | 2786.138  | 2774.035  | 2761.865  |
| 12 | 2798.153  | 2786.054  | 2773.948  | 2761.791  |
| 13 |           | 2785.981  | 2773.873  | 2761.703  |
| 14 | 2797.976  | 2785.860  | 2773.783  | 2761.626  |
| 15 | 2797.864  | 2785.756  | 2773.659  | 2761.528  |
| 16 | 2797.747  | 2785.653  | 2773.577  |           |
| 17 |           | 2785.537  | 2773.461  |           |
| 18 | 2797.504  | 2785.405  | 2773.353  | 2761.222  |
| 19 | 2797.375  | 2785.267  | 2773.233  |           |
| 20 | 2797.226  |           | 2773.094  |           |
| 21 | 2797.080  |           | 2772.971  |           |
| 22 | 2796.918  | 2784.832  | 2772.814  |           |
| 23 |           |           | 2772.682  |           |
| 24 |           |           | 2772.524  |           |
| 25 | 2796.421  |           | 2772.375  |           |
| 26 | 2796.248  |           | 2772.233  |           |
| 27 | 2796.067  |           | 2772.042  |           |
| 28 |           |           | 2771.880  |           |
| 29 | 2795.684  |           | 2771.694  |           |
| 30 |           |           | 2771.499  |           |
| 31 | 2795.335  |           |           |           |

TABLEAU XXI

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DES PRANCHES  $Q_P$  DE LA  
BANDE  $2\nu_5$  PARALLELE DE  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$

| J  | $Q_{P_0}$ | $Q_{P_1}$ | $Q_{P_2}$ | $Q_{P_3}$ | $Q_{P_4}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1  | 2878.477  |           |           |           |           |
| 2  | 2877.590  | 2877.515  |           |           |           |
| 3  | 2876.707  | 2876.634  | 2876.411  |           |           |
| 4  | 2875.830  | 2875.748  | 2875.525  | 2875.173  |           |
| 5  | 2874.961  | 2874.880  | 2874.641  | 2874.328  | 2873.871  |
| 6  | 2874.101  | 2874.021  | 2873.772  | 2873.474  | 2872.987  |
| 7  | 2873.251  | 2873.166  | 2872.920  | 2872.636  | 2872.136  |
| 8  | 2872.411  | 2872.336  | 2872.088  | 2871.819  | 2871.341  |
| 9  | 2871.588  | 2871.508  | 2871.284  | 2871.018  | 2870.575  |
| 10 | 2870.782  | 2870.702  | 2870.498  |           | 2869.837  |
| 11 | 2869.987  | 2869.904  | 2869.717  | 2869.469  | 2869.120  |
| 12 | 2869.197  | 2869.117  | 2868.963  | 2868.746  |           |
| 13 | 2868.428  | 2868.348  | 2868.215  | 2868.014  | 2867.763  |
| 14 | 2867.661  | 2867.581  | 2867.479  | 2867.301  | 2867.107  |
| 15 | 2866.904  | 2866.829  | 2866.759  | 2866.594  | 2866.471  |
| 16 | 2866.154  | 2866.089  | 2866.044  | 2865.906  | 2865.840  |
| 17 | 2865.421  | 2865.339  | 2865.339  | 2865.226  |           |
| 18 | 2864.694  | 2864.619  | 2864.643  | 2864.561  | 2864.631  |
| 19 | 2863.977  | 2863.904  | 2863.937  | 2863.902  | 2864.039  |
| 20 | 2863.275  | 2863.195  | 2863.239  | 2863.260  | 2863.455  |
| 21 | 2862.560  | 2862.500  | 2862.533  | 2862.628  | 2862.827  |
| 22 | 2861.869  | 2861.810  |           | 2862.005  | 2862.319  |
| 23 | 2861.180  | 2861.112  |           | 2861.384  | 2861.768  |
| 24 |           |           |           | 2860.770  | 2861.225  |
| 25 | 2859.827  | 2859.755  |           | 2860.170  |           |
| 26 | 2859.161  | 2859.081  |           | 2859.581  |           |
| 27 | 2858.496  | 2858.406  |           | 2858.993  |           |
| 28 | 2857.836  | 2857.751  |           | 2858.411  | 2859.108  |
| 29 | 2857.191  | 2857.086  |           | 2857.836  | 2858.591  |
| 30 | 2856.531  | 2856.428  |           | 2857.261  | 2858.083  |
| 31 | 2855.888  | 2855.773  |           | 2856.698  | 2857.583  |
| 32 | 2855.247  | 2855.122  |           | 2856.143  | 2857.085  |
| 33 | 2854.611  | 2854.472  |           | 2855.577  | 2856.576  |
| 34 | 2853.972  | 2853.817  |           | 2855.017  | 2856.098  |
| 35 | 2853.343  | 2853.162  |           | 2854.457  |           |
| 36 | 2852.710  | 2852.503  |           | 2853.904  |           |
| 37 | 2852.082  | 2851.844  |           | 2853.347  |           |
| 38 | 2851.452  | 2851.180  |           | 2852.797  |           |
| 39 |           | 2850.494  |           | 2852.244  |           |
| 40 | 2850.198  | 2849.806  |           | 2851.687  |           |
| 41 | 2849.574  | 2849.091  |           | 2851.131  |           |
| 42 | 2848.941  |           |           | 2850.581  |           |
| 43 | 2848.316  |           |           | 2850.033  |           |
| 44 | 2847.688  |           |           | 2849.483  |           |
| 45 | 2847.053  |           |           |           |           |
| 46 | 2846.414  |           |           |           |           |

TABLEAU XXII

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DES BRANCHES  $Q_Q$  DE LA  
BANDE  $2\nu_5$  PARALLELE DE  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$

| J  | $Q_{Q_1}$ | $Q_{Q_2}$ | $Q_{Q_3}$ | $Q_{Q_4}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1  | 2879.290  | 2879.070  | 2878.722  | 2878.297  |
| 2  |           |           |           |           |
| 3  |           |           |           |           |
| 4  |           |           |           |           |
| 5  | 2879.337  | 2879.095  | 2878.789  |           |
| 6  | 2879.380  |           | 2878.839  | 2878.350  |
| 7  | 2879.425  | 2879.187  | 2878.914  | 2878.435  |
| 8  | 2879.485  | 2879.261  | 2879.001  | 2878.555  |
| 9  |           | 2879.357  | 2879.114  | 2878.704  |
| 10 |           | 2879.468  | 2879.239  | 2878.875  |
| 11 |           | 2879.597  | 2879.379  | 2879.075  |
| 12 |           | 2879.737  | 2879.536  | 2879.284  |
| 13 |           |           | 2879.709  | 2879.516  |
| 14 |           | 2880.047  | 2879.889  | 2879.760  |
| 15 |           | 2880.224  | 2880.084  | 2880.016  |
| 16 |           | 2880.411  | 2880.292  | 2880.288  |
| 17 |           | 2880.584  | 2880.514  | 2880.569  |
| 18 |           | 2880.774  | 2880.734  | 2880.870  |
| 19 |           |           |           |           |
| 20 |           |           |           |           |
| 21 |           |           | 2881.494  |           |
| 22 |           |           | 2881.754  |           |
| 23 |           |           |           |           |
| 24 |           |           |           |           |
| 25 |           |           | 2882.594  |           |
| 26 |           |           | 2882.893  |           |
| 27 |           |           | 2883.183  |           |
| 28 |           |           | 2883.494  |           |

TABLEAU XXIII

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DES BRANCHES  $Q_R$  DE

LA BANDE  $2\nu_5$  PARALLELE DE  $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$

| J  | $Q_{R_0}$ | $Q_{R_1}$ | $Q_{R_2}$ | $Q_{R_3}$ | $Q_{R_4}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0  | 2880.249  |           |           |           |           |
| 1  | 2881.141  | 2881.069  |           |           |           |
| 2  | 2882.041  | 2881.959  | 2881.729  |           |           |
| 3  | 2882.943  | 2882.860  | 2882.624  |           |           |
| 4  | 2883.860  | 2883.773  | 2883.523  | 2883.233  | 2882.734  |
| 5  | 2884.775  | 2884.693  | 2884.453  | 2884.163  | 2883.668  |
| 6  | 2885.713  | 2885.643  | 2885.396  | 2885.120  | 2884.638  |
| 7  | 2886.659  | 2886.582  | 2886.358  | 2886.094  | 2885.645  |
| 8  | 2887.627  | 2887.542  | 2887.342  | 2887.086  | 2886.674  |
| 9  | 2888.602  | 2888.522  | 2888.334  | 2888.102  | 2887.737  |
| 10 | 2889.584  | 2889.507  | 2889.347  | 2889.132  | 2888.822  |
| 11 | 2890.581  | 2890.501  | 2890.373  | 2890.176  | 2889.917  |
| 12 | 2891.591  | 2891.513  |           | 2891.229  | 2891.036  |
| 13 |           |           |           | 2892.293  | 2892.163  |
| 14 | 2893.626  | 2893.556  | 2893.514  | 2893.371  | 2893.301  |
| 15 | 2894.660  | 2894.582  |           | 2894.465  | 2894.463  |
| 16 | 2895.703  | 2895.630  | 2895.645  | 2895.570  | 2895.630  |
| 17 | 2896.755  | 2896.685  | 2896.714  | 2896.682  | 2896.810  |
| 18 | 2897.816  | 2897.749  | 2897.782  |           | 2897.990  |
| 19 | 2898.881  | 2898.814  | 2898.845  | 2898.944  | 2899.196  |
| 20 | 2899.959  | 2899.887  |           | 2900.081  | 2900.397  |
| 21 | 2901.034  | 2900.963  |           | 2901.233  | 2901.615  |
| 22 | 2902.123  | 2902.048  |           | 2902.383  | 2902.830  |
| 23 | 2903.208  | 2903.133  |           | 2903.553  | 2904.056  |
| 24 | 2904.308  | 2904.228  |           | 2904.722  | 2905.287  |
| 25 | 2905.407  | 2905.319  |           | 2905.902  | 2906.525  |
| 26 | 2906.509  | 2906.422  |           | 2907.074  | 2907.767  |
| 27 | 2907.622  | 2907.527  |           | 2908.262  | 2909.013  |
| 28 | 2908.731  | 2908.627  |           | 2909.456  | 2910.263  |
| 29 | 2909.851  | 2909.733  |           | 2910.649  | 2911.521  |
| 30 | 2910.966  | 2910.836  |           | 2911.839  | 2912.781  |
| 31 | 2912.086  | 2911.946  |           | 2913.046  | 2914.040  |
| 32 | 2913.205  | 2913.045  |           | 2914.241  | 2915.307  |
| 33 | 2914.331  | 2914.150  |           | 2915.439  |           |
| 34 | 2915.455  | 2915.249  |           | 2916.640  |           |
| 35 | 2916.582  | 2916.342  |           | 2917.843  |           |
| 36 | 2917.708  |           |           | 2919.043  |           |
| 37 | 2918.834  | 2918.504  |           | 2920.239  |           |
| 38 | 2919.946  | 2919.563  |           | 2921.443  |           |
| 39 | 2921.081  | 2920.598  |           | 2922.635  |           |
| 40 | 2922.202  |           |           |           |           |
| 41 | 2923.324  |           |           |           |           |
| 42 | 2924.437  |           |           |           |           |

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DES BRANCHES  $K = 6$ (Combinaisons des sous-bandes avec  $\Delta K = 0$  et  $\Delta K = +1$ )

| J  | Sous-bande I |          |          | Sous-bande II |          |
|----|--------------|----------|----------|---------------|----------|
|    | $P_6$        | $Q_6$    | $R_6$    | $P_6$         | $R_6$    |
| 6  |              | 2877,230 | 2883.833 |               |          |
| 7  | 2871.022     | 2877,630 | 2885.120 |               |          |
| 8  | 2870.537     | 2878,040 | 2886.387 |               |          |
| 9  | 2870.057     |          | 2887.627 |               |          |
| 10 | 2869.557     |          | 2888.864 |               |          |
| 11 | 2869.022     |          | 2890.118 |               |          |
| 12 | 2868.488     | 2879,486 | 2891.383 |               |          |
| 13 | 2867.968     | 2879,863 | 2892.648 |               |          |
| 14 | 2867.460     | 2880,249 | 2893.926 |               |          |
| 15 | 2866.964     | 2880,644 | 2895.205 |               |          |
| 16 | 2866.464     | 2881,030 | 2896.485 |               | 2888.699 |
| 17 | 2865.971     | 2881,431 | 2897.772 | 2858.823      | 2889.317 |
| 18 | 2865.492     | 2881,828 | 2899.057 | 2857.699      | 2889.934 |
| 19 | 2864.999     | 2882,234 | 2900.349 | 2856.554      | 2890.553 |
| 20 | 2864.524     |          | 2901.638 | 2855.404      | 2891.166 |
| 21 | 2864.044     |          | 2902.933 | 2854.257      | 2891.801 |
| 22 | 2863.569     |          | 2904.228 | 2853.104      | 2892.430 |
| 23 | 2863.094     |          | 2905.517 | 2851.980      |          |
| 24 | 2862.629     |          | 2906.814 | 2850.838      | 2893.671 |
| 25 | 2862.152     |          | 2908.107 | 2849.703      | 2894.288 |
| 26 | 2861.680     |          | 2909.401 | 2848.564      | 2894.910 |
| 27 | 2861.225     |          | 2910.698 | 2847.416      | 2895.529 |
| 28 | 2860.750     |          | 2911.994 | 2846.274      | 2896.140 |
| 29 | 2860.295     |          | 2913.287 | 2845.125      | 2896.755 |
| 30 | 2859.828     |          | 2914.583 | 2843.981      | 2897.376 |
| 31 | 2859.352     |          | 2915.880 | 2842.833      | 2897.999 |
| 32 | 2858.895     |          | 2917.176 | 2841.688      | 2898.632 |
| 33 | 2858.425     |          | 2918.471 | 2840.554      | 2899.254 |
| 34 | 2857.966     |          | 2919.764 |               |          |
| 35 | 2857.506     |          | 2921.059 |               |          |
| 36 | 2857.049     |          | 2922.353 |               |          |
| 37 | 2856.596     |          | 2923.648 |               |          |
| 38 | 2856.131     |          | 2924.937 |               |          |
| 39 | 2855.671     |          |          |               |          |

## TABLEAU XXV

FREQUENCES (en  $\text{cm}^{-1}$ ) DES RAIES DE  $\text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>37</sup>

 $2v_5 //$ 
$$v_2 + v_5 \perp$$
[illegible]

De même les tableaux XXVI et XXVII montrent que nous nous rendons compte correctement des intensités "anormales" et des écarts entre raies dans certaines séries dont nous avons vu au paragraphe 4 qu'elles n'étaient pas explicables par un calcul sans perturbation. Il s'agit là encore d'un phénomène "d'emprunt d'intensité" de la bande  $\nu_2 + \nu_5$  à la bande  $2\nu_5$  parallèle : comme les niveaux  $^R E$  sont plus proches du point de croisement que les niveaux  $^P E$ , il est normal que les séries  $^R P_K$  soient renforcées par rapport aux séries  $^P P_K$ .

Il est à noter que ce phénomène permet de montrer d'une manière non ambiguë (Tableau XXVI) que l'interaction entre  $\nu_2 + \nu_5$  et  $2\nu_5$  est négative au sens de DI LAURO et MILLS<sup>(49)</sup>, c'est-à-dire que le produit  $\tau_{2,5}^y M_r M_s$  est négatif : ce résultat est identique à celui trouvé pour  $CH_3F$  et  $CD_3Cl$ .

Dans ces deux bandes, nous avons réussi à identifier près de 800 raies appartenant au spectre de la variété  $CH_3^{35}Cl$ , dont les fréquences sont consignées dans les Tableaux XIX à XXIV. Nous sommes affirmatifs sur ces attributions bien qu'elles ne nous permettent pas d'obtenir une valeur très précise des paramètres moléculaires relatifs aux niveaux supérieurs. Toutefois, pour certaines constantes, nous avons obtenu des valeurs satisfaisantes. Ce sont :

$$\begin{aligned} - \text{pour } 2\nu_5 & : \nu_0 = 2879,360 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1} \\ & A' - B' - A'' + B'' = - 0,0732 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

# TABLEAU XXVI

## COMPARAISONS D'INTENSITES

Région de 2800  $\text{cm}^{-1}$

| Raies         | Intensité observée<br>(a) | Calcul sans perturbation<br>(b) | Calcul avec résonance       |                             |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|               |                           |                                 | Interaction négative<br>(b) | Interaction positive<br>(b) |
| $P_{R_3}(33)$ | 0 (c)                     | 630                             | 70                          | 1800                        |
| $P_{R_2}(19)$ | 0 (c)                     | 1000                            | 300                         | 2200                        |
| $P_{R_1}(4)$  | 0 (c)                     | 540                             | 400                         | 700                         |
| $R_{P_0}(9)$  | 73                        | 950                             | 880                         | 190                         |
| $R_{P_1}(23)$ | 100                       | 870                             | 2600                        | 30                          |
| $R_{P_2}(31)$ | 99                        | 420                             | 2000                        | 40                          |
| $R_{P_3}(40)$ | 119                       | 240                             | 1900                        | 240                         |

Région de 2815  $\text{cm}^{-1}$

| Raies         | Intensité observée<br>(d) | Calcul sans perturbation<br>(b) | Calcul avec résonance       |                             |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|               |                           |                                 | Interaction négative<br>(b) | Interaction positive<br>(b) |
| $P_{R_2}(33)$ | 0 (c)                     | 380                             | 30                          | 1200                        |
| $P_{R_1}(18)$ | 0 (c)                     | 1200                            | 350                         | 2800                        |
| $R_{P_0}(8)$  | 0 (c)                     | 1300                            | 230                         | 1300                        |
| $R_{P_1}(12)$ | 23                        | 930                             | 1900                        | 280                         |
| $R_{P_2}(23)$ | 36                        | 740                             | 2900                        | 2                           |
| $R_{P_3}(31)$ | 70                        | 700                             | 4800                        | 390                         |

a)- élongations en mm sur l'enregistrement

b)- même unité pour les 3 colonnes

c)- trop faible pour être observé

d)- après correction logarithmique, en unité arbitraire.

Commentaires : On remarquera que la colonne 3 rend compte d'une manière raisonnable des intensités relatives observées, ce qui n'est le cas ni de la colonne 2, ni de la colonne 4.

Valeurs utilisées : (en  $\text{cm}^{-1}$ )

|           | Etat fondamental      | Etat $v_5=2, v_2=0$   | Etat $v_2=v_5=1$      |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $v_0$     | -                     | 2879,38               | 2803,39               |
| A         | 5,14                  | 5,0685                | 5,1168                |
| B         | 0,4434                | 0,4451 (+)            | 0,4422 (+)            |
| $D_j$     | $0,604 \cdot 10^{-6}$ | $0,604 \cdot 10^{-6}$ | $0,604 \cdot 10^{-6}$ |
| $D_{JK}$  | $0,68 \cdot 10^{-5}$  | $0,68 \cdot 10^{-5}$  | $0,68 \cdot 10^{-5}$  |
| $D_K$     | $0,132 \cdot 10^{-3}$ | $0,132 \cdot 10^{-3}$ | $0,132 \cdot 10^{-3}$ |
| $\zeta_5$ |                       |                       | -0,26201              |

$$|M_s/M_r| = 0,16$$

(+)valeurs tirées de la réf. (58)

TABLEAU XXVII

Ecart moyen entre raies successives des différentes séries  $P_K(J)$  identifiées. (Les valeurs utilisées dans les calculs sont les mêmes que pour le Tableau XXVI.)

| Raies                                                                         | Ecart moyen<br>observé<br>( $\text{cm}^{-1}$ )                | Ecart moyen<br>calculé avec<br>résonance<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Ecart moyen<br>calculé sans<br>perturbation<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $P_{P_4}(15) - P_{P_4}(19)$                                                   | 0,984                                                         | 0,950                                                            | 0,923                                                               |
| $P_{P_3}(15) - P_{P_3}(20)$                                                   | 0,994                                                         | 0,956                                                            | 0,924                                                               |
| $P_{P_2}(15) - P_{P_2}(20)$                                                   | 1,000                                                         | 0,960                                                            | 0,925                                                               |
| $P_{P_1}(15) - P_{P_1}(20)$                                                   | 1,003                                                         | 0,967                                                            | 0,925                                                               |
| $R_{P_0}(15) - R_{P_0}(20)$                                                   | 1,023                                                         | 1,018                                                            | 0,926                                                               |
| $R_{P_1}(15) - R_{P_1}(20)$                                                   | 1,032                                                         | 0,980                                                            | 0,926                                                               |
| $R_{P_2}(30) - R_{P_2}(35)$                                                   | 1,155                                                         | 1,064                                                            | 0,958                                                               |
| $R_{P_3}(30) - R_{P_3}(35)$                                                   | 1,197                                                         | 1,092                                                            | 0,959                                                               |
| $R_{P_6} \left\{ \begin{array}{l} (25) - (30) \\ Q_{P_6} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,465 \\ 1,144 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,549 \\ 1,153 \end{array} \right.$    | $\left\{ \begin{array}{l} 0,789 \\ 0,950 \end{array} \right.$       |
| $Q_{P_0}(15) - Q_{P_0}(20)$                                                   | 0,726                                                         | 0,734                                                            | 0,826                                                               |
| $Q_{P_1}(15) - Q_{P_1}(20)$                                                   | 0,727                                                         | 0,731                                                            | 0,826                                                               |
| $Q_{P_2}(15) - Q_{P_2}(20)$                                                   | 0,704                                                         | 0,722                                                            | 0,827                                                               |
| $Q_{P_3}(15) - Q_{P_3}(20)$                                                   | 0,667                                                         | 0,703                                                            | 0,827                                                               |
| $Q_{P_4}(15) - Q_{P_4}(20)$                                                   | 0,603                                                         | 0,662                                                            | 0,827                                                               |

- et pour  $\nu_2 + \nu_5$  :  $\nu_0 + A' - B' - 2A\zeta_5 - D'_K = 2810,76 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$

On a de plus estimé pour cette dernière bande :

$$A' - B' - A'\zeta_5 = 6,015 \text{ cm}^{-1}$$

$$A' - B' - A'' + B'' = -0,0222 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons également mis en évidence quelques séries de raies appartenant au spectre de la variété  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  : environ 200 raies ont été identifiées et leurs fréquences sont données dans le Tableau XXV. Nous en avons déduit  $\nu_0 = 2879,057 \pm 0,010 \text{ cm}^{-1}$  et nous avons constaté que les spectres de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  avaient des structures très similaires.

On voit donc que l'hypothèse d'une résonance de Coriolis X - Y entre la composante parallèle de la bande  $2\nu_5$  et la bande perpendiculaire  $\nu_2 + \nu_5$  ne permet pas d'obtenir un très bon accord quantitatif. Pour l'obtenir, il faudrait prendre en considération les résonances avec  $2\nu_2$  et  $2\nu_5(\text{E})$  que nous avons négligées. Néanmoins, notre théorie simplifiée explique l'allure des spectres de façon satisfaisante. Nous avons pu identifier la quasi totalité des raies visibles sur le spectre et mesurer leurs fréquences.

De plus, nous avons bien reproduit les distances entre raies dans les différentes séries et justifié leurs anomalies d'intensité.

# CONCLUSION

Au terme de cette étude, il apparaît opportun de faire une récapitulation des résultats concernant la molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et d'essayer d'atteindre les constantes rotationnelles à l'équilibre  $A_e$  et  $B_e$ , ce qui n'était pas possible jusqu'alors.

De l'expression (2-4), nous tirons les relations :

$$A'' = A_e - \alpha_1^A/2 - \alpha_2^A/2 - \alpha_3^A/2 - \alpha_4^A - \alpha_5^A - \alpha_6^A$$

$$B'' = B_e - \alpha_1^B/2 - \alpha_2^B/2 - \alpha_3^B/2 - \alpha_4^B - \alpha_5^B - \alpha_6^B$$

$A''$  et  $B''$  étant les valeurs relatives à l'état fondamental.

Comme nous l'avons vu, notre travail a permis la détermination d'une partie de ces coefficients  $\alpha$ . Nous les avons complétés quand cela était possible en utilisant les valeurs des microondes. Rappelons les valeurs des  $\alpha$  pour chacune des fondamentales de  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ .

$$\left. \begin{array}{l} \underline{v_1} : \quad \alpha_1^A = 5538.10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ \quad \alpha_1^B = - 57.10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Tableau XV}$$

$v_2$  : Dans l'étude de  $2v_5$  et de  $v_2 + v_5$ , nous avons obtenu au § IX-6

$$(\alpha^B - \alpha^A)_{2v_5} = - 0,0732 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{p. 133})$$

$$(\alpha^B - \alpha^A)_{v_2+v_5} = - 0,0222 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{p. 136})$$

d'où

$$\alpha_2^B - \alpha_2^A = 0,0144 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons adopté pour  $\alpha_2^B$  la valeur donnée par G. GRANER<sup>(58)</sup> en prenant  $1452,23 \text{ cm}^{-1}$  comme centre de bande de  $v_5$  et  $\zeta_{2,5}^y = 0,50$ ,

On obtient alors :

$$\alpha_2^A = - 1\,218.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_2^B = + 2\,220.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$v_3$  : D'après HOLLADAY<sup>(42)</sup>, en réinterprétant ses spectres, nous avons estimé :

$$\alpha_3^A \approx + 600.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Pour  $\alpha_3^B$ , nous adoptons la valeur des microondes de de JONGH et DIJKERMAN<sup>(41)</sup>

$$\alpha_3^B = + 3\,844.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} \underline{v_4} : \alpha_4^A = 2\,600.10^{-5} \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_4^B = -135.10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Tableau XIII}$$

v<sub>5</sub> : En reprenant nos résultats du § IX-6, nous avons :

$$(\alpha^B - \alpha^A)_{2v_5} = -0,0732 \text{ cm}^{-1}$$

Pour  $\alpha_5^B$ , nous reprenons la valeur de G. GRANER<sup>(58)</sup> avec les mêmes hypothèses que pour  $\alpha_2^B$ . On obtient alors :

$$\alpha_5^A = 3\,607.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_5^B = -530.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

v<sub>6</sub> : De nos valeurs obtenues pour  $3v_6$  (Tableau XIII), nous déduisons :

$$\alpha_6^A = -2\,630.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

et pour  $\alpha_6^B$ , nous prenons la valeur des microondes<sup>(41)</sup>

$$\alpha_6^B = 1\,634.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Ces résultats nous permettent de calculer les différences  $B_e - B''$  et  $A_e - A''$  ;  $B''$  étant connu avec une grande précision grâce aux microondes, nous obtenons ainsi la valeur de  $B_e$ . Au contraire  $A''$  n'est pas connu : T.L. BARNETT<sup>(59)</sup> a essayé une méthode de détermination de ces  $A''$  pour les molécules de type  $\text{CH}_3\text{X}$ , mais n'a pu l'appliquer à  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en raison des résonances.

On obtient donc :

$$A_e - A'' = 0,0604 \text{ cm}^{-1}$$

et

$$B_e - B'' = 3\,972.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

avec

$$B'' = 0,443402 \quad \text{réf.}^{(41)}$$

d'où

$$B_e = 0,4474 \text{ cm}^{-1}$$

Nous voyons que les résultats obtenus ont permis de faire progresser la connaissance du chlorure de méthyle et plus généralement celle des molécules appartenant au même groupe de symétrie en raison d'un certain nombre d'analogies qu'elles présentent entre elles.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons pu constater que la spectrométrie par transformation de Fourier est beaucoup plus puissante que les méthodes classiques et ouvre de très grandes possibilités dans notre domaine de travail. Cependant, même lorsque son utilisation sera devenue courante, les spectromètres tels que le SISAM garderont un intérêt dans la mesure où l'on voudra étudier des régions spectrales relativement étroites avec une bonne résolution.

Notre appareil qui a déjà permis l'interprétation précise d'autres molécules de type  $C_{3v}$ , doit, dès maintenant, nous permettre d'étudier des molécules plus complexes, en particulier les toupies asymétriques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- P. CONNES.- Thèse, Paris (1957).  
Rev. Opt. 38, 157-201 (1959).  
Ibid. 38, 416-446 (1959).  
Ibid. 39, 402-436 (1960).
- (2)- J. VERGES.- Thèse, Orsay (1969).
- (3)- J. VERGES.- J. Phys. Colloque C<sub>2</sub>, 28, p.C<sub>2</sub>-176 (1967).
- (4)- G. GRANER.- Thèse, Paris (1965).
- (5)- G. GRANER.- J. Phys. 26, 222 A - 228 A (1965).
- (6)- M. MORILLON -CHAPEY et P. CONNES.- C.R.Acad.Sc.Paris, 262,B, ,  
803-806 (1966).
- (7)- K.NARAHARI RAO, C.J. HUMPHREYS, et D.H. RANK.-  
Wavelength standards in the infrared,  
Academic Press, New-York - London (1966).
- (8)- J.U. WHITE.- J.Opt. Soc. Am. 32, 285-288 (1942).
- (9)- M. MORILLON.- J. Phys. Colloque C<sub>2</sub>, 28, p. C<sub>2</sub>-181 (1967).
- (10)- E.K. PLYLER, E.D. TIDWELL et A.G. MAKI.-  
J. Res. N.B.S., 68 (Phys. and Chem.), n° 1 (1964).
- (11)- J. PLIVA.- J. Mol. Spectry 12, 360 - 386 (1964).
- (12)- C. ALAMICHEL.- C.R. Acad. Sc. Paris 268 B, 483-485 (1969).
- (13)- C. BETRENCOURT-STIRNEMANN et C. ALAMICHEL.- A paraître au J. Phys.
- (14)- G. HERZBERG.- Molecular Spectra and Molecular Structure, II,  
Van Nostrand, New-York, 7<sup>e</sup> Ed. (1956).

- (15)- B.T. DARLING et D.M. DENNISON.- Phys. Rev. 57, p. 128 (1940).
- (16)- H.H. NIELSEN.- Rev. Mod. Phys. 23, 90, (1951).
- (17)- M. GOLDSMITH, G. AMAT et H.H. NIELSEN.-  
J. Chem. Phys. 24, 1178 (1956).
- (18)- G. AMAT, M. GOLDSMITH et H.H. NIELSEN.-  
J. Chem. Phys. 27, 838 (1957).
- (19)- G. AMAT et H.H. NIELSEN.- J. Chem. Phys. 27, 845 (1957).
- (20)- G. AMAT et H.H. NIELSEN.- J. Chem. Phys. 29, 665 (1958).
- (21)- G. AMAT et H.H. NIELSEN.- J. Chem. Phys. 36, 1859 (1962).
- (22)- G. TARRAGO.- Thèse Paris (1965).  
Cahiers Phys. 19, 149 (1965).
- (23)- S. MAES.- Thèse Paris (1959).  
Cahiers Phys. 14, 125 (1960).
- (24)- H.H. NIELSEN.- Phys. Rev. 68, 181 (1945).
- (25)- G. AMAT.- Cahiers Phys. 77, 25 (1957).
- (26)- M.L. GRENIER-BESSON , G. AMAT et H.H. NIELSEN.-  
J. Chem. Phys. 36, 3454 (1962).
- (27)- S. MAES.- J. Phys. 27, 37 (1966).
- (28)- G. AMAT.- C.R. Acad. Sc. 250, 1439 (1960).
- (29)- D.R.J. BOYD et H.C. LONGUET-HIGGINS.- Proc.Roy.Soc.A 213, 55 (1952).
- (30)- W.E. BLASS et T.H. EDWARDS.- J. Mol. Spectry. 24, 111 (1967).
- (31)- W.E. BLASS.- Thèse Michigan University, (1963).
- (32)- J. KRAITCHMAN et B.P. DAILEY.- J. Chem. Phys. 22, 1477 (1954).

- (33)- W.J. ORVILLE-THOMAS, J.T. COX et W. GORDY.-  
J. Chem. Phys. 22, 1718 (1954).
- (34)- E.W. JONES, R.J.L. POPPLEWELL et H.W. THOMPSON.-  
Spectrochimica Acta 22, 669 (1966).
- (35)- Y. MORINO et J. NAKAMURA.- Bull. Chem.Soc. Japan, 38, 443 (1965).
- (36)- C. BETRENCOURT-STIRNEMANN, C. JOFFRIN-GRAFFOUILLE, M. MORILLON-  
CHAPEY et C. ALAMICHEL.- C.R. Acad. Sc. 264 B, 1458 (1967).
- (37)- C. ALAMICHEL, A. BERSELLINI et C. JOFFRIN-GRAFFOUILLE.-  
C.R. Acad. Sc. 264 B, 377 (1967).
- (38)- G. AMAT.- Communication privée.
- (39)- M. MORILLON-CHAPEY, G. GRANER et C. ALAMICHEL.-  
C.R. Acad. Sc. 266 B, 240 (1968).
- (40)- A.G. MAKI et R. THIBAUT.- J. Chem.Phys. 48, 2163 (1968).
- (41)- J.P. de JONGH et H.A. DIJKERMAN.-J.Mol. Spectry. 25,129 (1968).
- (42)- T.M. HOLLADAY et A.H. NIELSEN.- J. Mol. Spectry. 14,371 (1964)  
T.M. HOLLADAY.- University of Tennessee(1962).
- (43)- C. JAUBERTHIE.- Thèse de 3ème Cycle, à paraître.
- (44)- J. PICKWORTH et H.W. THOMPSON.- Trans. Far. Soc. 50, 218 (1954).
- (45)- W.H. BENNETT et C.F. MEYER.- Phys. Rev. 32, 888 (1928).
- (46)- M. MORILLON-CHAPEY et G. GRANER.- J. Mol. Spectry 31, 155 (1969).
- (47)- A. ADEL et E.F. BARKER.- J. Chem. Phys. 2, 627 (1934).
- (48)- C. ALAMICHEL, C. BETRENCOURT-STIRNEMANN et M. MORILLON -CHAPEY.-  
C.R. Acad. Sc. Paris 267 B, 205 (1968).

- (49)- DI LAURO et MILLS.- J. Mol. Spectry 21, 386 (1966).
- (50)- SMITH et MILLS.- J. Mol. Spectry 11, 11 (1963).
- (51)- J. PINARD.- Thèse Paris(1968).
- (52)- J. PINARD.- J. Phys. Colloque C<sub>2</sub> 28, 136 (1967).
- (53)- G. AMAT et H.H. NIELSEN.- Molecular Orbitals in Chemistry, Physics  
and Biology p. 293 (Academic Press N.Y. 1964).
- (54)- DILLING et PARKER.- J. Mol. Spectry 22, 178 (1967).
- (55)- W.E. BLASS .- J. Mol. Spectry 31, 196 (1969).
- (56)- G. AMAT.- J. Chem. Phys. 64, 91 (1967).
- (57)- REICHMAN, JOHNSON et OVEREND.- Spectrochimica Acta 25 A, 245 (1969).
- (58)- G. GRANER.- A paraître au J. Phys.
- (59)- T.L. BARNETT.- Ph. D. Michigan State University (1967).

## TABLE DES MATIERES

### Pages

#### Première Partie : MONTAGE ET MISE AU POINT D'UN SPECTROMETRE

DE TYPE SISAM CONÇU POUR FONCTIONNER JUSQU'A 7,5 MICRONS.

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| I - Introduction                                  | 4  |
| II- Rappel succinct du principe                   | 6  |
| III-Description et caractéristiques de l'appareil | 9  |
| IV- Dispositifs annexes                           | 23 |
| V - Performances de l'appareil                    | 26 |

#### Deuxième Partie : ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION DU

CHLORURE DE METHYLE DANS LA REGION DE 3 A 4 MICRONS.

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| VI - Rappels théoriques                           | 37  |
| VII- Etude de la bande $\nu_4$                    | 60  |
| VIII-Etude de la bande $\nu_1$                    | 88  |
| IX - Etude des bandes $2\nu_5$ et $\nu_2 + \nu_5$ | 107 |
| CONCLUSION                                        | 137 |
| BIBLIOGRAPHIE                                     | 142 |



